N° d'ordre : 151

THÈSES

Présentées

à la Faculté des Sciences de l'Université de Bordeaux

Pour obtenir

Le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

Par

Nicole LE CALVÉ - CLAVERIE

1re Thèse - Analyse des spectres de vibration du naphtalène et de ses dérivés monosubstitués et disubstitués en 1 et 2. Application des résultats à l'interprétation des spectres infrarouges des méthylbenzo (c) phénanthrènes.

2me Thèse - Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 25 Juin 1965, devant la Commission d'Examen

M. GAY, Professeur	PRÉSIDENT
M. LECOMTE, Membre de l'Institut, Directeur de Recherches CNRS	EXAMINATEURS
Mlle JOSIEN, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris	
M. HOARAU, Professeur	
M. LASCOMBE, Professeur	

1965

UNIVERSITEITSBIBLIOTHEEK - LEIDEN -

N° d'ordre : 151

THÈSES

Présentées

à la Faculté des Sciences de l'Université de Bordeaux

Pour obtenir

Le Grade de Docteur ès Sciences Physiques

Par

Nicole LE CALVÉ - CLAVERIE

1re Thèse - Analyse des spectres de vibration du naphtalène et de ses dérivés monosubstitués et disubstitués en 1 et 2. Application des résultats à l'interprétation des spectres infrarouges des méthylbenzo (c) phénanthrènes.

2me Thèse - Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 25 Juin 1965, devant la Commission d'Examen

M. GAY, Professeur	PRÉSIDENT
M. LECOMTE, Membre de l'Institut, Directeur de Recherches CNRS	EXAMINATEURS
Mlle JOSIEN, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris	
M. HOARAU, Professeur	
M. LASCOMBE, Professeur	

1965

UNIVERSITE
de
BORDEAUX

FACULTE des SCIENCES

DOYEN HONORAIRE M. BRUS

DOYEN M. CALAS

PROFESSEURS HONORAIRES

MM.	DAURE	Recteur honoraire de l'Académie de Caen
	KASTLER	Professeur à la Sorbonne
	QUELET	Professeur à la Sorbonne
	PISOT	Professeur à la Sorbonne
Mle	JOSIEN	Professeur à la Sorbonne

PROFESSEURS

MM.	DANGEARD	Botanique
	GENEVOIS	Chimie biologique et Physique végétale
	MILLOUX	Calcul infinitésimal
	CAU	Physique expérimentale
	BRUS	Chimie
	AVEL	Zoologie et physiologie animale
	ROUSSET	Physique générale
	ROGER	Mécanique rationnelle
	WEILL	Anatomie comparée et embryogénie
	DUFRESNOY	Mathématiques générales
	LAFON	Physiologie générale
	BOUNHIOL	Biologie animale
	SERVANT	Physique
	CALAS	Chimie organique
	GAY	Minéralogie
	LAMARE	Géologie (remplacé par M. EMBERGER)
	PACAULT	Chimie physique
	SCHOELLER	Géologie
	DAVID	Biologie végétale
	COLMEZ	Méthodes mathématiques de la physique
	CAMBAR	Biologie animale
	VIGNEAUX	Géologie
	PANOUSE	Zoologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
	AR ELIES	Physique (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
	RIBEREAU-GAYON	Oenologie et chimie agricole
	RISS	Mathématiques
	GUIZONNIER	Physique
	DIEUZEIDE	Biologie générale
	HAGET	Zoologie expérimentale
	SEMIROT	Astronomie
	CHASTEL	Physique nucléaire

MM.	HAGENMULLER	Chimie minérale
	ALLARD	Chimie
	CREAC'H	Biologie animale S.P.C.N.
	LOUDETTE	Mécanique physique
	PATY	Chimie
	BORDES	Préhistoire
	SECHET	Botanique
	LAFARGUE	Physique - C.S.U. de Pau
	BAGANAS	Mathématiques
	VALENTIN	Radioélectricité
	ENNOUCHI	Géologie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
	EYME	Botanique
	FRAINNET	Chimie organique
	RUAMPS	Physique électronique
	DESCHAMPS	Chimie - C.S.U. de Pau
	HOARAU	Chimie physique
	LALANDE	Chimie appliquée
	MARCHAND	Chimie
Mme	TISON	Calcul des probabilités
MM.	GOTTIS	Géologie approfondie
	LEMANCEAU	Chimie
	CLASTRE	Cristallographie physique
	BLONDEL	Mathématiques
	SOURISSEAU	Chimie M.P.C. - S.P.C.N.
	JOUSSOT-DUBIEN	Chimie M.P.C. - S.P.C.N.
	MAYER	Physique - C.S.U. de Pau
Mle	FAURE-MURET	Géologie (détachée à la Faculté des Sciences du Maroc)
Mle	LAFFITTE	Physique M.G.P.
MM.	ROCH	Physique
	LOCHET	Physique
	VALADE	Chimie organique
	VINDT	Biologie végétale
	REGNIER	Mathématiques
	DESTRIAU	Chimie
	PETIT	Physique corpusculaire
	CLIN	Géologie
	BARAUD	Chimie biologique
	EMBERGER	Géologie
	CARDO	Psychophysiologie
	SIMONOFF	Chimie physique
	BOTHOREL	Chimie
	CHARRU	Physique M.P.C.

MAITRES DE CONFERENCES HONORAIRES - M. de PUYMALY

MAITRES DE CONFERENCES

MM.	BONASTRE	Chimie - C.S.U. de Pau
	LASCOMBE	Chimie
	RIMPAULT	Mathématiques

MM.	VINH MAU	Physique théorique
	BARETS	Biologie animale
	GROMB	Chimie - C.S.U. de Pau
	METTETAL	Biologie animale (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
	BELLON	Chimie (détaché à la Faculté des Sciences du Maroc)
	HARDY	Chimie
	BERTHE	Mathématiques - C.S.U. de Pau
Mme	VINH MAU	Physique théorique
MM.	BOUSSEAU.....	Physique
	RIBEREAU-GAYON P.	Chimie organique
	DUBOST	Physique - C.S.U. de Pau
	DUPUY	Physique - C.S.U. de Pau
	MENRATH	Physique

CONSEILLER ADMINISTRATIF - M. LLORENS

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Spectroscopie Infrarouge de la Faculté des Sciences de Bordeaux sous la direction de Mademoiselle Josien. Qu'il me soit permis de lui exprimer ma profonde gratitude pour les encouragements et les conseils qu'elle m'a prodigués au cours des années passées dans son laboratoire.

Monsieur Lecomte, Membre de l'Institut, Directeur de Recherches au C.N.R.S., m'a fait l'honneur de venir de Paris pour juger ce travail. Je le prie de croire à ma très respectueuse reconnaissance.

Monsieur le Professeur Gay et Monsieur le Professeur Hoarau ont bien voulu participer au jury de cette thèse. Je les en remercie bien vivement.

Je tiens à remercier tout particulièrement Monsieur Lascombe dont j'ai pu apprécier les conseils et les critiques amicales, ainsi que Mademoiselle Garrigou-Lagrange avec qui j'ai plus spécialement travaillé. Elle m'a initié à la spectroscopie infrarouge et m'a apporté une aide constante et précieuse.

Monsieur Novak, Mesdemoiselles Lebas et Forel m'ont également fait profiter de leur expérience personnelle au cours de nombreuses discussions. Je les en remercie très chaleureusement.

J'ai bénéficié de l'aide amicale de tous mes camarades du laboratoire, en particulier de Mesdames Gémin, Fouassier et Lagarde et de Mademoiselle Le Lann. Que chacun d'entre eux veuille bien trouver ici le témoignage de mon affectueuse sympathie.

Je prie Monsieur le Doyen Calas et Messieurs les Professeurs Pacault, Rousset, Allard, Sourisseau et Paty qui furent mes professeurs, d'agréer l'expression de ma reconnaissance.

Enfin je ne saurais oublier les membres du laboratoire de Spectrochimie Moléculaire de la Faculté des Sciences de Paris qui m'ont toujours accueillie avec cordialité. J'adresse un merci tout particulier à Madame Pasquier et à Monsieur Dizabo pour l'aide efficace qu'ils m'ont apportée.

L'aide matérielle du Commissariat à l'Energie Atomique a facilité ces recherches.

PREMIERE THESE

ANALYSE DES SPECTRES DE VIBRATION DU NAPHTALENE ET DE SES DERIVES MONOSUBSTITUES ET DISUBSTITUES EN 1 ET 2

APPLICATION DES RESULTATS A L'INTERPRETATION DES SPECTRES INFRAROUGES DES METHYLBENZO(C)PHENANTHRENES

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION	1
- Bibliographie	
CHAPITRE I - METHODES D'ATTRIBUTION	
I - Naphtalène	I - 1
II - Dérivés naphtaléniques	I - 7
- Bibliographie	I - 9
CHAPITRE II - ETUDE PAR SPECTROMETRIE INFRAROUGE DU NAPHTALENE ET DE DERIVES NAPHTALENIQUES MONOSUBSTITUES EN 1-REGION 350-1750 cm^{-1}	889
I - Naphtalène	889
Théorie	890
Résultats expérimentaux	890
Attributions	893
II - Dérivés monosubstitués en 1	903
Résultats expérimentaux	903
Discussion	903
Vibrations de déformation CH aromatiques	903
Vibrations du squelette carboné	904
- Conditions expérimentales	906
- Bibliographie	907
CHAPITRE III - ETUDE PAR SPECTROMETRIE INFRAROUGE DE DERIVES NAPHTALENIQUES MONOSUBSTITUES EN 2 ET DISUBSTITUES EN 1-2-REGION 350-1750 cm^{-1}	5
I - Dérivés monosubstitués en 2	6
Vibrations de déformation CH aromatiques	6
Vibrations du squelette carboné	6
II - Dérivés disubstitués en 1-2	8
Vibrations de déformation CH aromatiques	8
Vibrations du squelette carboné	8
- Conditions expérimentales	
- Bibliographie	10

Pages

CHAPITRE IV - ESSAI D'INTERPRETATION DES SPECTRES DU NAPHTALENE ET DE SES DERIVES DANS LA REGION DE 3000 cm^{-1} IV-1

A - Résultats expérimentaux IV-1

B - Discussion IV-2
I- Naphtalène IV-2
II- Dérivés naphtaléniques IV-6

- Conditions expérimentales IV-7

- Bibliographie IV-9

CHAPITRE V - VIBRATIONS PROPRES AUX SUBSTITUANTS

- Substituants possédant des vibrateurs CH aliphatiques V-1

- Substituants ne possédant pas de vibrateurs CH aliphatiques V-7

- Bibliographie V-15

CHAPITRE VI - ESSAI D'INTERPRETATION DES SPECTRES DU BENZO(C)PHENANTHRENE ET DE QUELQUES-UNS DE SES DERIVES METHYLES

I - Résultats expérimentaux VI-2

II - Discussion VI-2
Vibrations de déformation CH aromatiques VI-3
Vibrations du squelette carboné VI-5
Vibrations de valence ν(CH) aromatiques VI-5

- Bibliographie VI-6

CONCLUSION

APPENDICE - COMPLEMENTS SUR LE DICHROISME DE QUELQUES DERIVES NAPHTALENIQUES.

INTRODUCTION

Ces dernières années, sous la direction de Mademoiselle JOSIEN, les spectres infrarouges des dérivés benzéniques et anthracéniques, bien que très complexes, ont fait l'objet d'analyses détaillées grâce à des études systématiques de séries de composés (1-7).

Dans le prolongement de ces recherches, nous avons entrepris l'étude d'une cinquantaine de dérivés naphtaléniques monosubstitués en 1 et en 2 et disubstitués en 1-2. En effet, si de nombreux travaux ont été effectués en spectroscopie de vibration sur le naphtalène $C_{10}H_8$ et son homologue deutérié $C_{10}D_8$ (8-15), il n'en est pas de même des dérivés naphtaléniques; nous n'avons relevé dans la littérature qu'une seule étude d'ensemble sur les alkylnaphtalènes, effectuée par spectrométrie Raman (16). A partir des résultats que nous avons obtenus, nous avons essayé, en outre, d'interpréter les spectres infrarouges du benzo(c)phénanthrène et des méthylbenzo(c)phénanthrènes, composés dont on connaît le pouvoir cancérogène.

Nous présenterons notre étude selon le plan ci-dessous :

1/ Bref exposé des méthodes permettant l'attribution des spectres de vibration du naphtalène et de ses dérivés.

2/ Mise au point des résultats antérieurs obtenus pour le naphtalène, discussion de certaines attributions et analyse des spectres des dérivés monosubstitués en 1 entre 350 et 1750 cm^{-1}.

3/ Etude des dérivés monosubstitués en 2 et disubstitués en 1-2 entre 350 et 1750 cm^{-1}.

4/ Discussion des spectres de tous ces composés dans la région de 3000 cm^{-1}.

5/ Attribution des vibrations propres aux groupements substituants.

6/ Essai d'interprétation des spectres du benzo(c)phénanthrène et de de ses dérivés méthylés.

La bibliographie, les résultats expérimentaux et les conditions expérimentales sont donnés dans chaque chapître.

Quelques détails techniques sur le dichroisme de certains composés cristallisés sont reportés en appendice.

B I B L I O G R A P H I E

Introduction

1.- J.M. LEBAS,Thèse Bordeaux 1958.

2.- J.M. LEBAS, J. Chim.Phys.,1962,1072.

3.- J.M. LEBAS et M.L. JOSIEN,Congrès de spectroscopie moléculaire, Bologne 1959.

4.- J.M. LEBAS, Congrès du G.A.M.S., Lyon 1961.

5.- C. GARRIGOU-LAGRANGE,Thèse Bordeaux 1962.

6.- C. GARRIGOU-LAGRANGE, Congrès de spectroscopie moléculaire, Budapest 1963.

7.- M. BRIGODIOT et J.M. LEBAS,J.Chim.Phys. (Sous presse).

8.- S.S.MITRA et H.J. BERNSTEIN, Canad.J.Chem.,1959,37,553.

9.- C.A. COULSON et S. SENENT, J.Chem.Soc.,1955,1813.

IO.- J.M. HOLLAS,J.Mol.Spectros.,1962,9,138.

11.- S.J. CYVIN et E.MEISINGSETH,J.Phys.Soc.Japan,1962,17,-suppl.BII,411.

12.- J.R. SCHERER, J.Chem.Phys.,1962,36,3308.

13.- E.W. SCHMID, Z. Elektrochem.,1958,62,1005.

14.- D.B. SCULLY et D.H. WHIFFEN,J.Mol.Spectros., 1957,1,257.

15.- H. LUTHER et J. DREWITZ, Z.Elektrochem.,1962,66,546.

16.- H. LUTHER, Z. Elektrochem.,1948,52,210.

CHAPITRE I

METHODES D'ATTRIBUTION

∴

Une molécule polyatomique non linéaire constituée de N atomes a 3 N - 6 vibrations fondamentales. Des harmoniques et des combinaisons pouvant en outre apparaître, l'attribution des spectres de vibration devient difficile et requiert l'utilisation de différentes méthodes, chacune d'elles étant habituellement insuffisante pour aboutir à une interprétation complète.

Dans ce chapître, nous présenterons brièvement ces méthodes en les illustrant de quelques-uns de nos résultats.

Nous envisagerons successivement le cas du naphtalène qui présente une symétrie relativement élevée, ce qui permet une discussion plus rigoureuse, puis celui de ses dérivés monosubstitués et disubstitués en 1-2 qui ne possèdent plus qu'un plan comme élément de symétrie.

NAPHTALENE.

La molécule $C_{10}H_8$ centrosymétrique possède la symétrie D_{2h}. Selon leur symétrie, les vibrations seront soit actives en infrarouge et interdites en Raman, soit actives en Raman et interdites en infrarouge, soit encore inactives à la fois en diffusion et en absorption.

En Raman, les raies les plus intenses et polarisées doivent être attribuées avec certitude aux vibrations symétriques par rapport à tous les éléments de symétrie de la molécule.

En infrarouge, on sait qu'à l'état gazeux la structure de vibration-rotation de chaque bande dépend de la direction du moment de transition par rapport aux axes d'inertie principaux de la molécule (14). Pour le naphtalène, les directions de ces moments de transition sont toujours parallèles à l'un des axes principaux $O\vec{X}$, $O\vec{Y}$ ou $O\vec{Z}$ (fig. 1) et

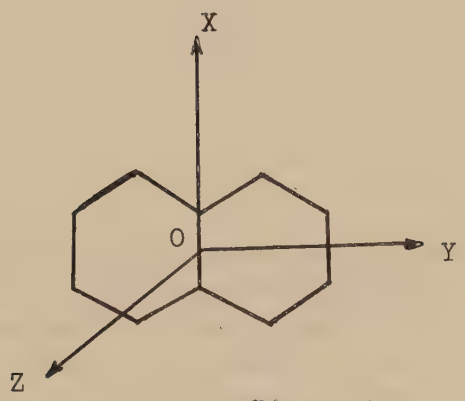


Figure 1

sont entièrement déterminés par les propriétés de symétrie des vibrations.

Sur la figure 2 qui représente le spectre du naphtalène à l'état gazeux, on voit que les absorptions à 470 et 780 cm^{-1} présentent une structure particulière de "type C";elles sont dues à des vibrations qui mettent en jeu une variation de moment dipolaire parallèle à l'axe de plus grand moment d'inertie $O\vec{Z}$. La bande vers 640 cm^{-1} a une structure caractéristique du "type B"; elle doit être reliée à une vibration de moment dipolaire parallèle à l'axe de moment d'inertie moyen $O\vec{X}$. Quant à l'absorption de "type A", vers 1010 cm^{-1} elle correspond à une vibration dont la variation de moment dipolaire s'effectue suivant l'axe de plus petit moment d'inertie $O\vec{Y}$.

En solution diluée dans des solvants inertes, les structures de bande observées à l'état gazeux disparaissent, mais généralement les règles de sélection sont encore vérifiées et les vibrations totalement interdites pour la molécule isolée restent inactives.

L'étude du cristal de naphtalène en lumière polarisée permet également de préciser certaines attributions. En effet, l'intensité de l'absorption infrarouge étant proportionnelle au produit $(\vec{m}.\vec{e})^2$ ($\vec{m}$ étant le moment de transition et $\vec{e}$ le vecteur unité du champ électrique $\vec{E}$ du rayonnement), une bande sera d'autant plus intense que la variation de moment dipolaire de la vibration correspondante s'effectuera suivant la direction du vecteur $\vec{e}$.

Le naphtalène cristallise dans le système monoclinique $P2_{1/a}$, chaque maille renfermant deux molécules (1). Les cosinus directeurs des axes $O\vec{X}$, $O\vec{Y}$, $O\vec{Z}$ de la molécule par rapport aux axescristallographiques a, b, c, d'après KITAIGORODSKII (1), sont reportés dans le tableau ci-après.

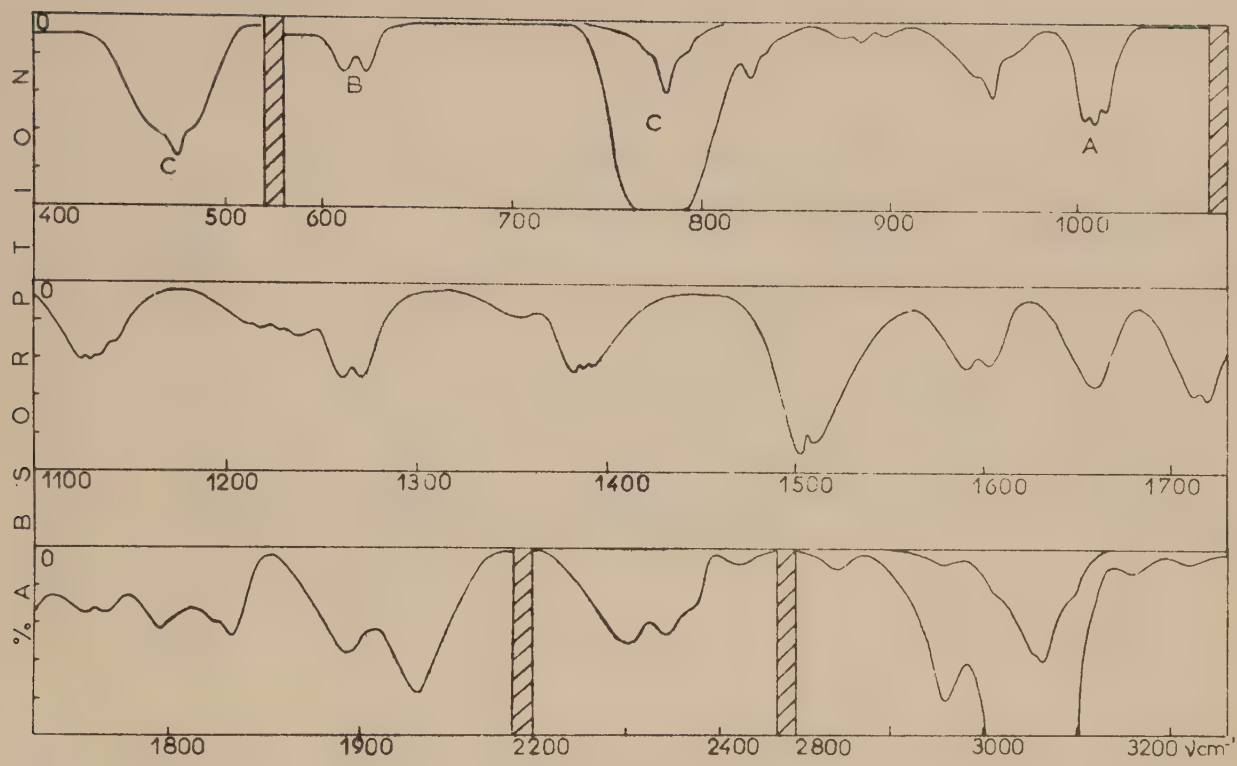


Fig 2 Naphtalène (gaz)

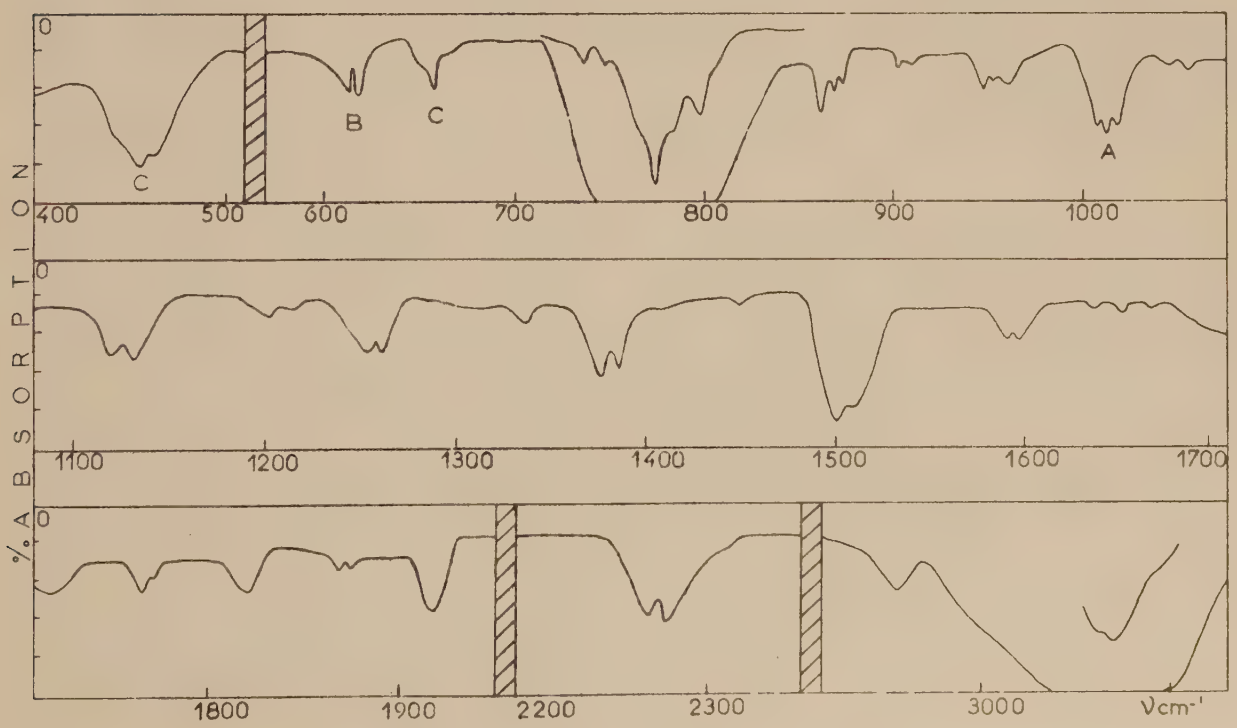


Fig. 3 deutério-1-naphtalène (gaz)

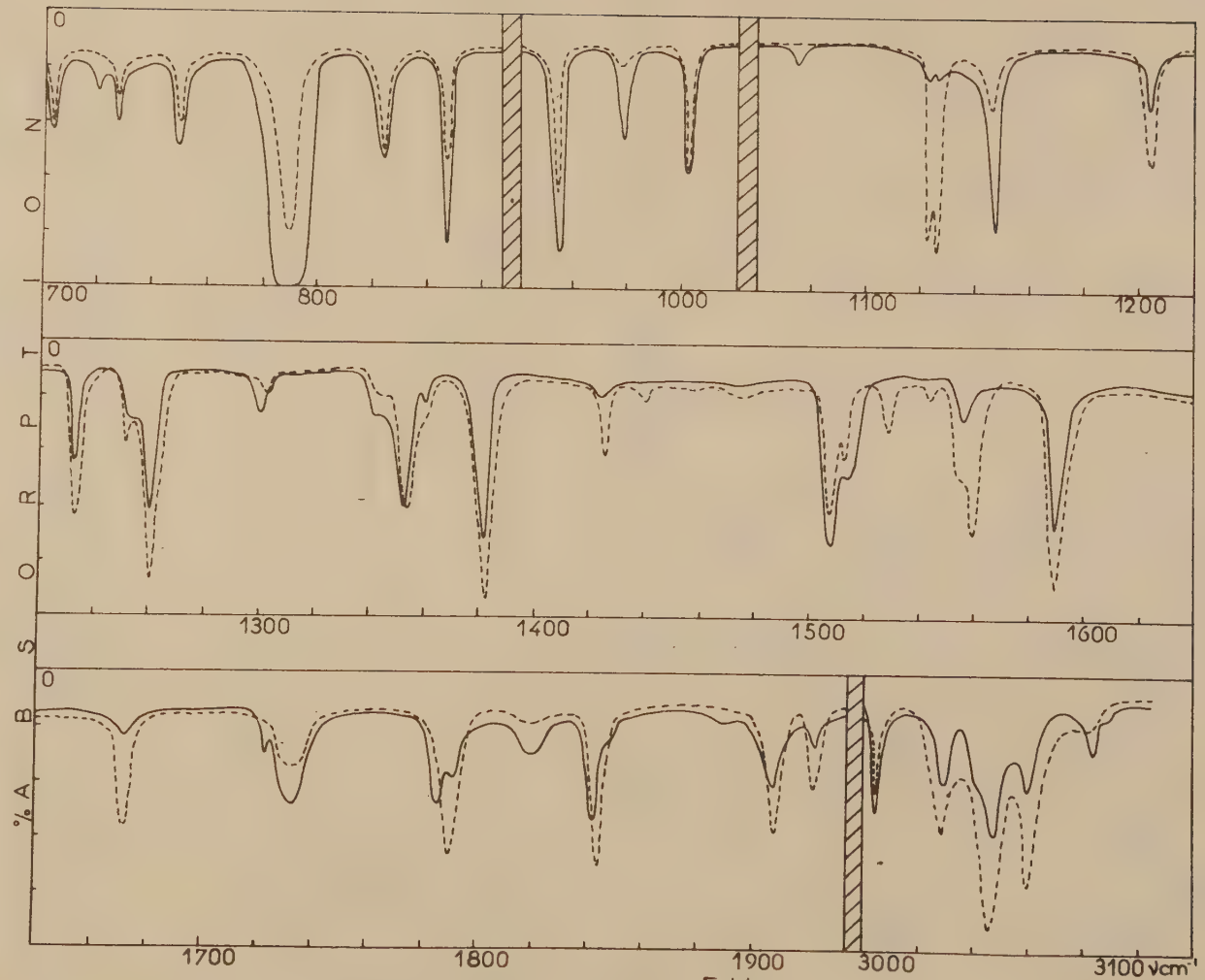
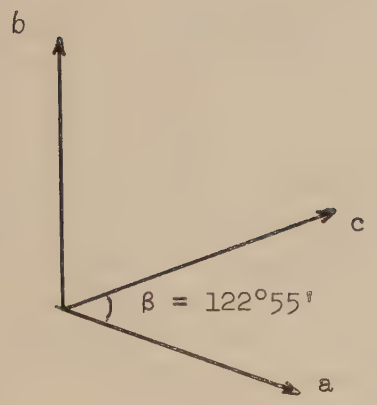


Fig. 4 Naphtalène (cristal) E ⊥ b —
E ∥ b ---



	$\vec{OX}$	$\vec{OY}$	$\vec{OZ}$
a	0,326	-0,438	0,848
b	0,875	-0,225	-0,438
c	0,375	0,875	0,326

Cosinus directeur des axes de la molécule de naphtalène par rapport aux axes cristallographiques, d'après KITAIGORODSKII (1).

Si l'on admet l'absence de couplage entre les vibrations des deux molécules de la maille, ce qui est vérifié expérimentalement, on peut faire l'hypothèse du modèle de "gaz orienté". Dans cette hypothèse on considère la molécule de naphtalène comme isolée mais conservant la symétrie qu'elle possède dans le cristal, soit uniquement un centre de symétrie. Dans ces conditions, les vibrations qui étaient interdites à la fois en spectroscopies Raman et infrarouge pour la molécule à l'état gazeux, deviennent actives en infrarouge; pour les autres modes de vibration, les règles de sélection ne sont pas modifiées.

PIMENTEL et Coll. (2, 3, 4) ont étudié un monocristal de naphtalène clivé suivant les plans ab puis bc en lumière polarisée, le vecteur $\vec{E}$ étant parallèle puis perpendiculaire à l'axe b (b est l'axe de symétrie du cristal). Dans le premier cas (plan ab), on voit sur le tableau que les vibrations hors du plan, dont la variation de moment dipolaire est parallèle à l'axe $\vec{OZ}$ sont plus actives lorsque le vecteur $\vec{E}$ est perpendiculaire à b, celles dont la variation de moment s'effectue suivant l'axe $\vec{OX}$, lorsque $\vec{E}$ est parallèle à b. Dans le second cas (plan bc), les vibrations dont le moment dipolaire est parallèle à l'axe OY sont plus intenses lorsque $\vec{E}$ est perpendiculaire à b. PIMENTEL et Coll. (4) notent l'apparition d'une bande vers 850 cm^{-1} qu'ils attribuent à une vibration totalement inactive à l'état gazeux et devenue active dans le cristal par diminution de symétrie.

Nous avons étudié le dichroisme d'un monocristal orienté obtenu en recristallisant lentement le composé entre deux faces de chlorure de sodium. Nos résultats sont illustrés sur la figure 4. L'analogie entre nos spectres et ceux publiés par PIMENTEL et Coll. montre que, dans ces conditions, le naphtalène cristallise préférentiellement suivant le plan ab(001) et que la direction du vecteur polarisé $\vec{E}$ est parallèle ou perpendiculaire à l'axe b du cristal.

Par ailleurs, l'étude des spectres infrarouges et Raman du naphtalène totalement deutérié $C_{10}D_8$ offre de nouvelles données à l'analyse. En effet, par comparaison, il est possible de distinguer les bandes dues plus particulièrement aux vibrations des liaisons CH et CD de celles relatives aux vibrations du squelette aromatique dans la mesure où ces mouvements sont peu couplés (5-13). Même s'il y a couplage, le produit des fréquences d'une même classe de symétrie doit obéir à la règle de Teller-Redlich (14) ce qui permet, dans certains cas, de vérifier les attributions.

Le calcul théorique des fréquences de vibration du naphtalène aide aussi à la discussion (8, 13, 15, 16, 17). En effet, à partir des fréquences Raman déjà attribuées avec certitude et qui correspondent aux vibrations totalement symétriques, les calculs permettent de déduire les fréquences des autres modes de vibration, en particulier de ceux interdits à la fois en infrarouge et en Raman. On peut ainsi vérifier la cohérence de l'ensemble des attributions. En outre, grâce à elles, SCHMID (8) et SCHERER (13) entre autres, ont essayé de représenter les coordonnées normales de vibration d'une façon plus exacte que celle que l'on peut prévoir à partir des modes de vibration du benzène (7).

Enfin, nous verrons au cours de cette étude que les fréquences du naphtalène sont, dans l'ensemble, relativement peu perturbées par les substitutions en position 1, 2 et 1-2. Par suite, certaines vibrations inactives en infrarouge et en Raman ou recouvertes par les raies ou bandes voisines très intenses ont pu être situées après examen des spectres des dérivés naphtaléniques.

DERIVES NAPHTALENIQUES.

Les dérivés monosubstitués en 1, $C_{10}H_7X$, en 2, $C_{10}H_7Y$ et disubstitués en 1-2, $C_{10}H_6XY$, n'ayant plus que le plan de la molécule comme élément de symétrie, les méthodes d'attribution basées sur les propriétés de symétrie des molécules ne peuvent plus être appliquées. En particulier, le calcul des fréquences de vibration devient très difficile. C'est pourquoi le principal moyen d'attribution des spectres de ces composés à l'état dissous est la méthode des "suites" de fréquences, méthode déjà utilisée par LECOMTE (18), KOHLRAUSCH (19), LEBAS (20, 21, 22) et GARRIGOU-LAGRANGE (23) et qui nécessite l'étude spectrale d'un grand nombre de dérivés. Cette méthode semi-empirique repose sur l'observation suivante : pour la plupart des composés d'un même type de substitution (dérivés monosubstitués en 1 du naphtalène par exemple), on retrouve des bandes d'absorption ayant la même allure à des fréquences voisines; il en est de même pour certaines raies de diffusion qui se correspondent d'une molécule à l'autre avec une intensité et un facteur de dépolarisation semblables. Ces raies et ces bandes constituent des "suites fixes" dont la fréquence moyenne est généralement proche d'une fréquence de vibration du composé non substitué (naphtalène par exemple). Dans ce cas, on peut attribuer la "suite" à un mode de vibration analogue à celui du composé non substitué. On observe également dans les spectres infrarouges et Raman des bandes ou des raies parfois très intenses, propres à chaque dérivé et qui, par conséquent, ne peuvent être classées dans une "suite fixe". Certaines doivent être attribuées aux vibrations du substituant polyatomique X. Les autres peuvent être groupées en "suites variables", la fréquence de chaque bande de la suite dépendant des propriétés du substituant. Dans le cas des dérivés benzéniques, on a montré que ces "suites variables" étaient dues au couplage entre la vibration de valence $\nu(CX)$ et certaines vibrations du squelette aromatique (19, 20, 22, 23, 24); nous verrons plus loin qu'il en est de même pour les dérivés naphtaléniques monosubstitués et disubstitués en 1-2.

Pour certains composés, les attributions obtenues grâce à cette méthode peuvent être vérifiées par l'examen des spectres enregistrés à l'état gazeux et à l'état solide en lumière polarisée.

A l'état gazeux, seuls les spectres des dérivés deutériés présentent des structures de bande de vibration-rotation qui, dans l'ensemble, sont analogues à celles observées pour le naphtalène (fig. 3, 5, 6); dans ce cas, la substitution perturbe très peu les moments d'inertie

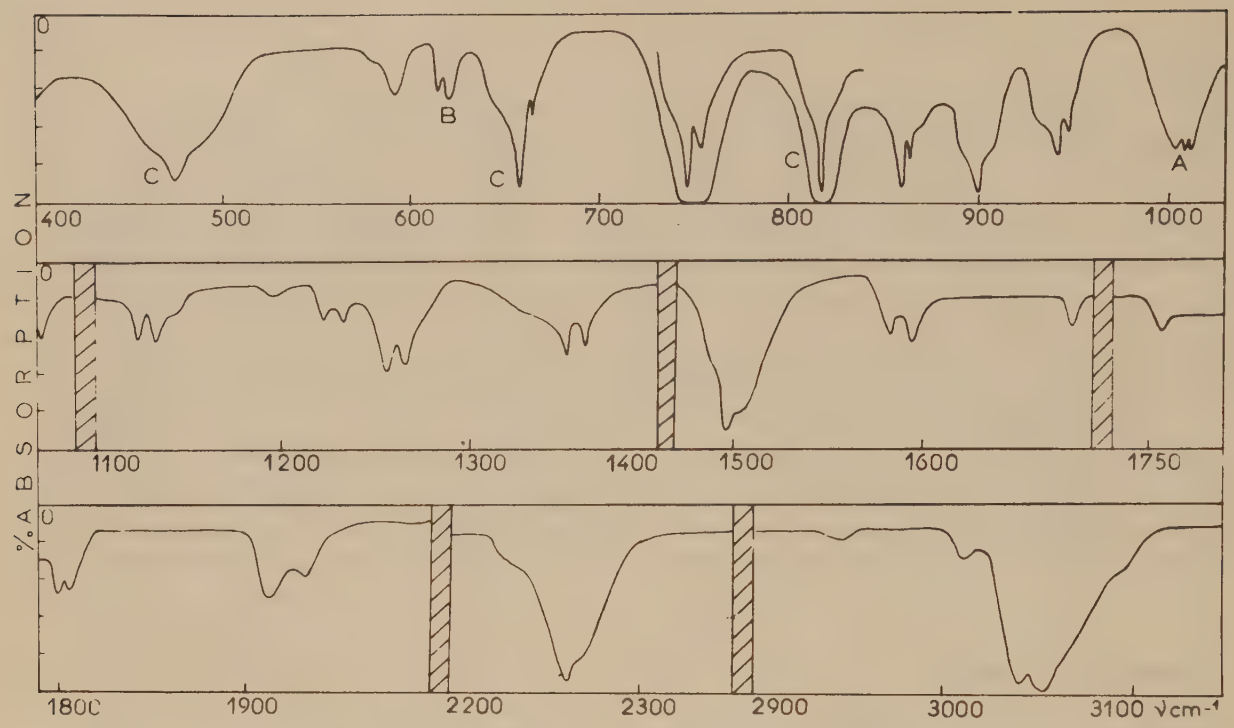


Fig.5 : deutério-2-naphtalène (gaz)

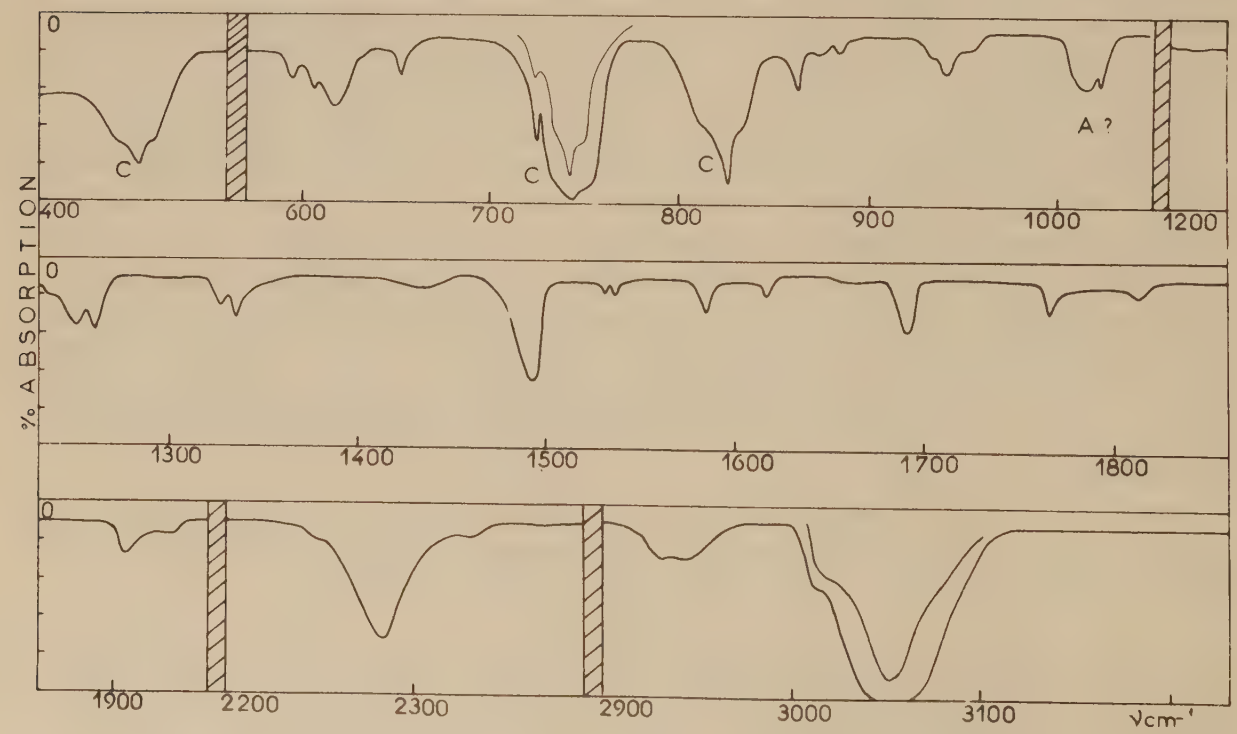


Fig. 6 dideutério-1-2-naphtalène (gaz)

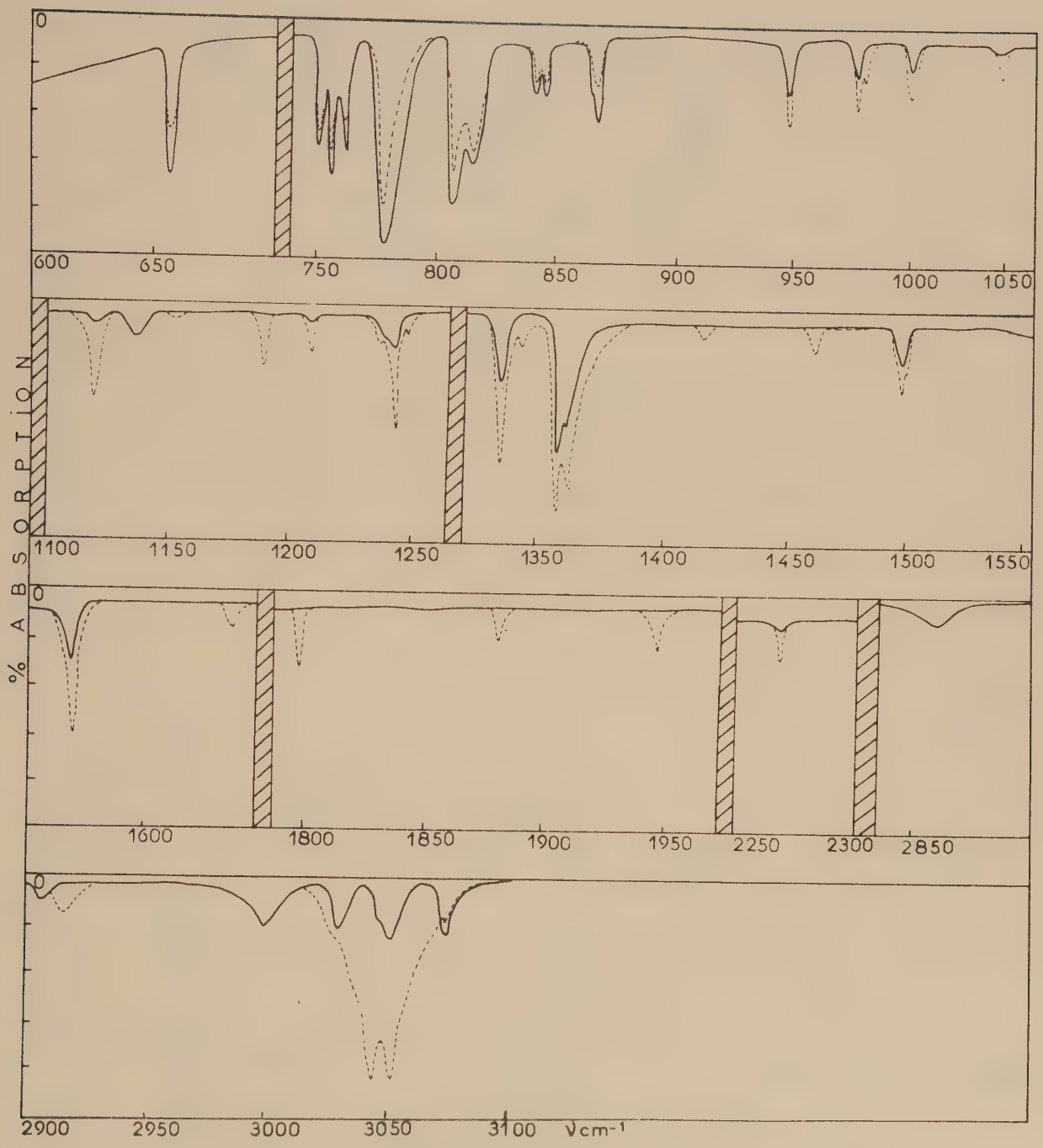


Fig. 7 deutério-1-naphtalène (cristal)

E ⊥ b ——

E // b - - - -

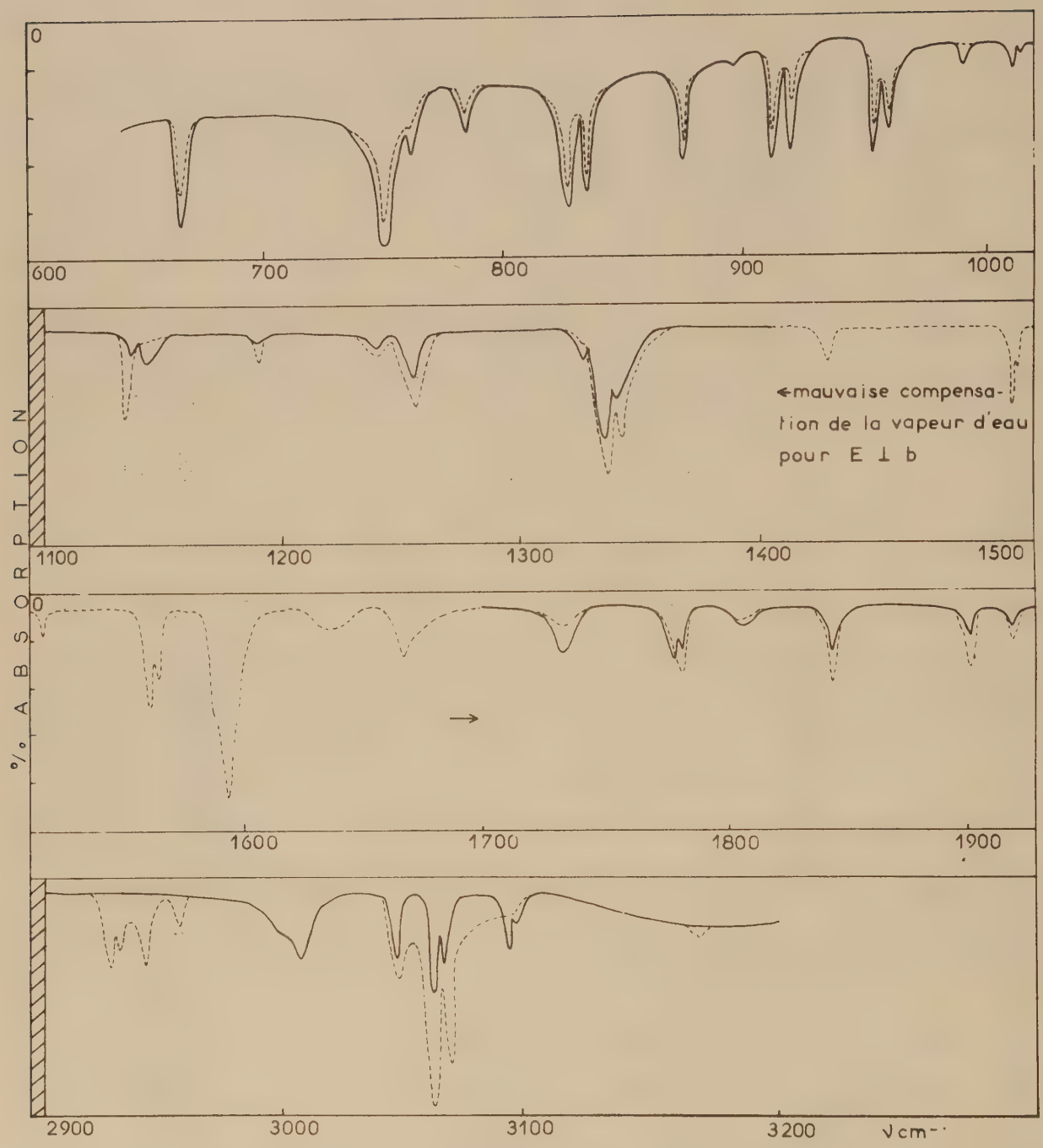


Fig. 8 : deutério-2-naphtalène (cristal) E ⊥ b —— E // b ----

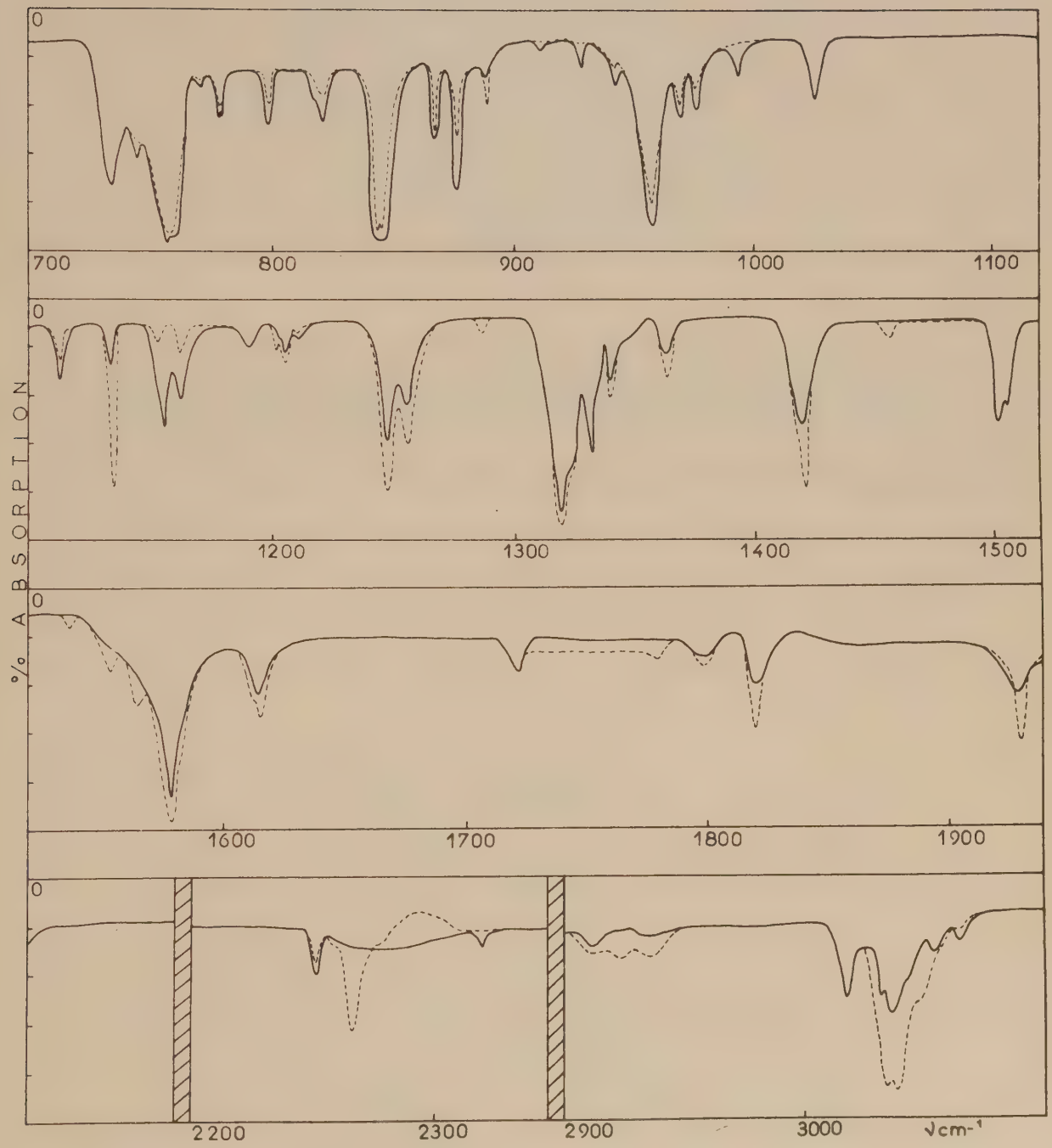


Fig.9 : dideutério-1-2-naphtalène (cristal)

de la molécule $C_{10}H_8$. Les absorptions vers 450 et 800 cm^{-1}, 630 et 1000 cm^{-1}, peuvent donc être attribuées aux mêmes types de vibration que dans le naphtalène. La vibration ν(CD) du deutério-1-naphtalène donne lieu, ainsi qu'on pouvait le prévoir, à une bande de type B, la variation de moment dipolaire s'effectuant selon l'axe $\vec{OX}$ de la molécule. Pour les deux autres dérivés deutériés, les liaisons CD n'étant plus parallèles à l'un des trois axes d'inertie de la molécule, la structure des bandes ν(CD) est beaucoup plus complexe (fig. 5, 6). De plus, les spectres des monodeutérionaphtalènes présentent une absorption vers 660 cm^{-1} de type C, n'apparaissant pas dans le spectre du naphtalène (fig. 2) et qui peut être reliée à la vibration de déformation hors du plan γ(CD).

Enfin, de même que le naphtalène, nous avons examiné les monodeutério et dideutério-1-2-naphtalènes, l'hydroxy-1-naphtalène et les amino-1 et 2-naphtalènes à l'état cristallisé en lumière polarisée (fig. 7, 8, 9 et chap. V, fig. 1, 3, 5) (cf. Appendice). L'analyse des résultats est analogue en son principe à celle exposée précédemment pour le naphtalène.

B I B L I O G R A P H I E

Chapitre I

1.- A.I.KITAIGORODSKII, Organic Chemical Crystallography, Copyright 1961 Consultants Bureau Enterprises Inc., 227 West 17th St., New-York 11,N.Y.

2.- G.C. PIMENTEL, A.L. McCLELLAN,W.B.PERSON et O.SCHNEPP,J.Chem.Phys., 1955,23,234.

3.- A.L.McCLELLAN et G.C. PIMENTEL,J. Chem.Phys.,1955,23,245.

4.- W.B. PERSON, G.C.PIMENTEL et O.SCHNEPP,J.Chem.Phys.1955,23,230.

5.- E.R. LIPPINCOTT et E.J.O'REILLY Jr., J.Chem.Phys., 1955,23,238.

6.- H. LUTHER,G.BRANDES, H. GUNZLER et B. HAMPEL,Z. Elektrochem., 1955,59,1012.

7.- H. LUTHER et J.DREWITZ, Z.Elektrochem., 1962, 66, 546.

8.- E.W.SCHMID,Z.Elektrochem.,1958,62,1005.

9.- S.S. MITRA et H.J. BERNSTEIN,Canad.J.Chem., 1959,37,553.

10.- D.B. SCULLY et D.H. WHIFFEN,Spectrochim.Acta,1960,16,1409.

11.- N.I. ZHIRNOV, Optics and Spectros., 1960, 11, 397 (735).

12.- G.V. PEREGUDOV, Optics and spectros.,1961,11,397 (735)

13.- J.R.SCHERER,J.Chem.Phys.,1962,36,3308.

14.- G.HERZBERG, Molecular spectra and molecular structure, D. Van Nostrand Compagny, Inc., Princeton New-Jersey, N.Y.

15.- D.E. FREEMAN et I.G.ROSS, Spectrochim. Acta, 1960, 16, 1393.

16.- J. de MEULENAER, J.M.GILLES et H. TOMPA, Congrès de Spectroscopie moléculaire, Budapest, 1963.

17.- E.P.KRAINOV, Optics and Spectros.,1964,16,415 (763).

18.- J. LECOMTE, J.Phys.Rad., 1937, 8, 489.

19.- K.W.F.KOHLRAUSCH, Z.Phys.,1936, 37, 58.

20.- J.M.LEBAS, Thèse Bordeaux 1958.

21.- J.M.LEBAS, J. Chim. Phys., 1962, 1072.

22.- M.BRIOGODIOT et J.M.LEBAS, J. Chim. Phys., (sous presse).

23.- C.GARRIGOU-LAGRANGE, Thèse Bordeaux 1962.

24.- J. BARRIOL et C. CHERRIER, J. Phys. Rad., 1948, 9, 130.

CHAPITRE II

ETUDE PAR SPECTROMETRIE INFRAROUGE DE DERIVES NAPHTALENIQUES DANS LA REGION 350-1750 CM-1

Naphtalène

Dérivés monosubstitués en 1

° ° °

CHAPITRE II

Extrait du *Journal de Chimie Physique*, 1964, p. 889.

N° 68. — ÉTUDE PAR SPECTROMÉTRIE INFRAROUGE DE DÉRIVÉS NAPHTALÉNIQUES DANS LA RÉGION 350-1750 CM^{-1},

par NICOLE CLAVERIE et CHANTAL GARRIGOU-LAGRANGE.

[*Laboratoire de Spectroscopie Infrarouge, Faculté des Sciences de Bordeaux, Talence, Gironde.*]

(*Manuscrit reçu le* 20.12.63.)

SOMMAIRE

Une étude par spectroscopie infrarouge du naphtalène et d'une vingtaine de ses dérivés monosubstitués en 1, a été faite entre 350 et 1 750 cm^{-1}. L'interprétation de ces spectres est discutée en tenant compte des travaux antérieurs et des données Raman tirées de la littérature.

La seule étude d'ensemble des spectres de vibration de quelques dérivés naphtaléniques ayant été faite uniquement par spectrométrie Raman (1), nous avons essayé d'analyser les spectres infrarouges d'une vingtaine de composés $C_{10}H_7X$ (X en position 1). Des « suites » de fréquences plus ou moins fixes en position ont ainsi pu être mises en évidence et nous avons essayé de les relier aux fréquences de vibration du naphtalène lui-même. Ceci nous a amenés à reprendre les attributions des vibrations de la molécule $C_{10}H_8$.

I. — Naphtalène.

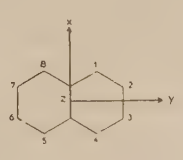
De nombreux travaux ont été publiés sur les fréquences de vibration des molécules $C_{10}H_8$ et $C_{10}D_8$ ([2-8]). Dernièrement, LUTHER et DREWITZ ([9])

TABLEAU I

Dénombrement et activité des vibrations du naphtalène. Symétrie D_{2h}.

Mode de symétrie	Éléments de symétrie C_2^z	C_2^x	σ_z	Degrés de liberté ω_z 2 fam. C 2 fam. H	α_x 1 fam. C	Mouvements d'ensemble de la molécule	Nombre de vibrations C — C	Nombre de vibrations C — H	Activité des vibrations R	IR
Ag	*s*	*s*	*s*	2	1		5	4	P	*i*
Au	*s*	*s*	*a*	1	0		2	2	*i*	*i*
B_{1g}	*s*	*a*	*s*	2	1	R_z	4	4	D_p	*i*
B_{1u}	*s*	*a*	*a*	1	1	T_z	2	2	*i*	M_z
B_{2g}	*a*	*s*	*a*	1	0	R_x	1	2	D_p	*i*
B_{2u}	*a*	*s*	*s*	2	1	T_x	4	4	*i*	M_x
B_{3g}	*a*	*a*	*a*	1	1	R_y	2	2	D_p	*i*
B_{3u}	*a*	*a*	*s*	2	1	T_y	4	4	*i*	M_y

La direction des axes est indiquée sur le schéma ci-contre.



discutant ces résultats, ont proposé quelques nouvelles attributions. Une étude analogue a été effectuée parallèlement par ZHIRNOV [10] et PEREGUDOV [11] et d'un point de vue théorique par FREEMAN et ROSS [12], par SCHERER [13] et par MEULENAER et coll. [14]. Enfin, en 1963, PESTEIL et coll. [15], au cours de l'examen du spectre de fluorescence du naphtalène, classent un certain nombre de fréquences par mode de symétrie.

A) *Théorie.*

La molécule de naphtalène $C_{10}H_8$ est plane et possède la symétrie D_{2h}. Le tableau I indique le nombre de vibrations appartenant à chaque mode de symétrie et leur activité en spectroscopies Raman et infrarouge.

Afin de faciliter la discussion, nous avons reproduit les types de vibration du naphtalène dérivés de ceux du benzène (fig. 1); quelques modifications ont été apportées aux schémas donnés par LUTHER et DREWITZ [9], tout en conservant les notations de ces auteurs. Chacune de ces représentations est accompagnée de la fréquence que nous lui attribuons; pour les modes de symétrie A_g, B_{1g}, B_{2g}, B_{3g}, nous avons repris les valeurs Raman données par LUTHER et coll. [4] relatives au naphtalène fondu ou dissous dans le sulfure de carbone.

B) *Résultats expérimentaux.*

Le spectre infrarouge du naphtalène à l'état gazeux et en solution dans des solvants inertes (hexane, sulfure de carbone, tétrachlorure de carbone) a été

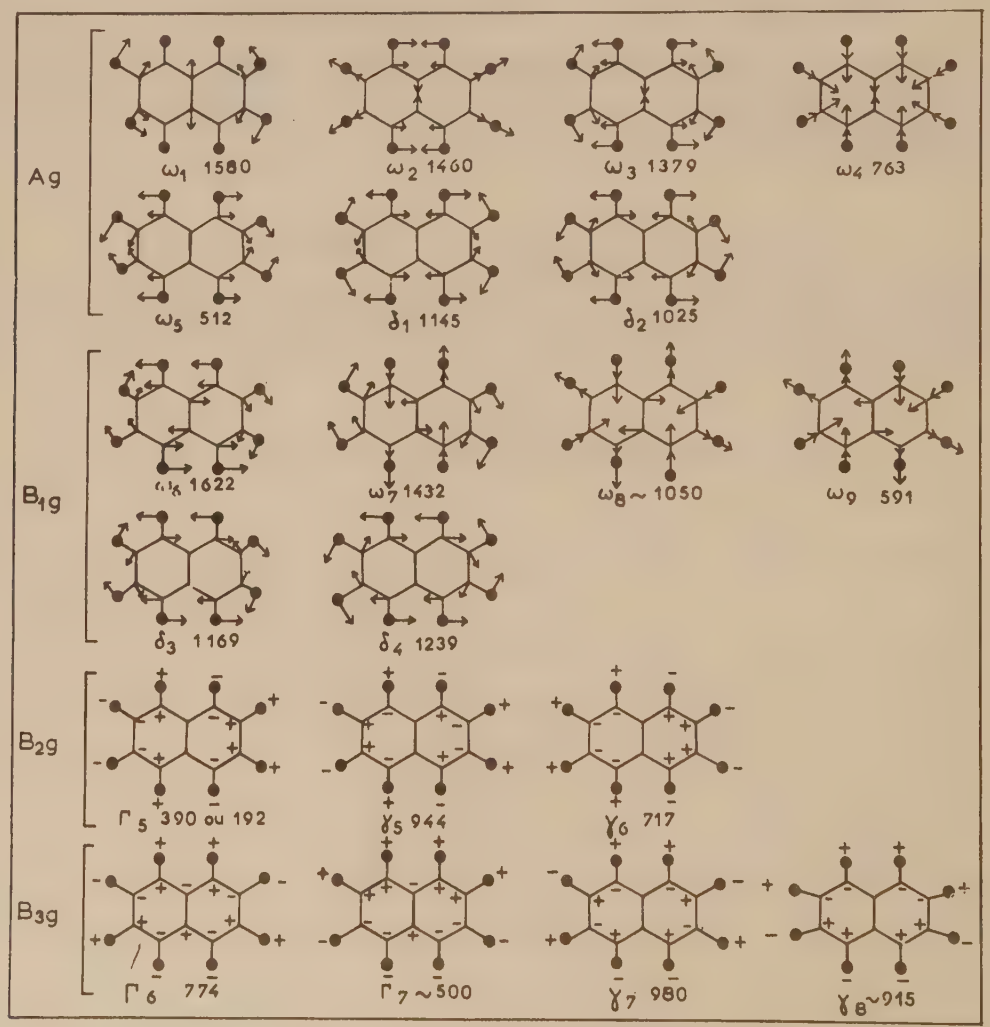


Fig. 1. — Types de vibration du naphtalène $C_{10}H_8$. Au-dessous de chaque schéma sont indiquées la notation donnée par LUTHER et DREWITZ [1] et la fréquence que nous lui attribuons.

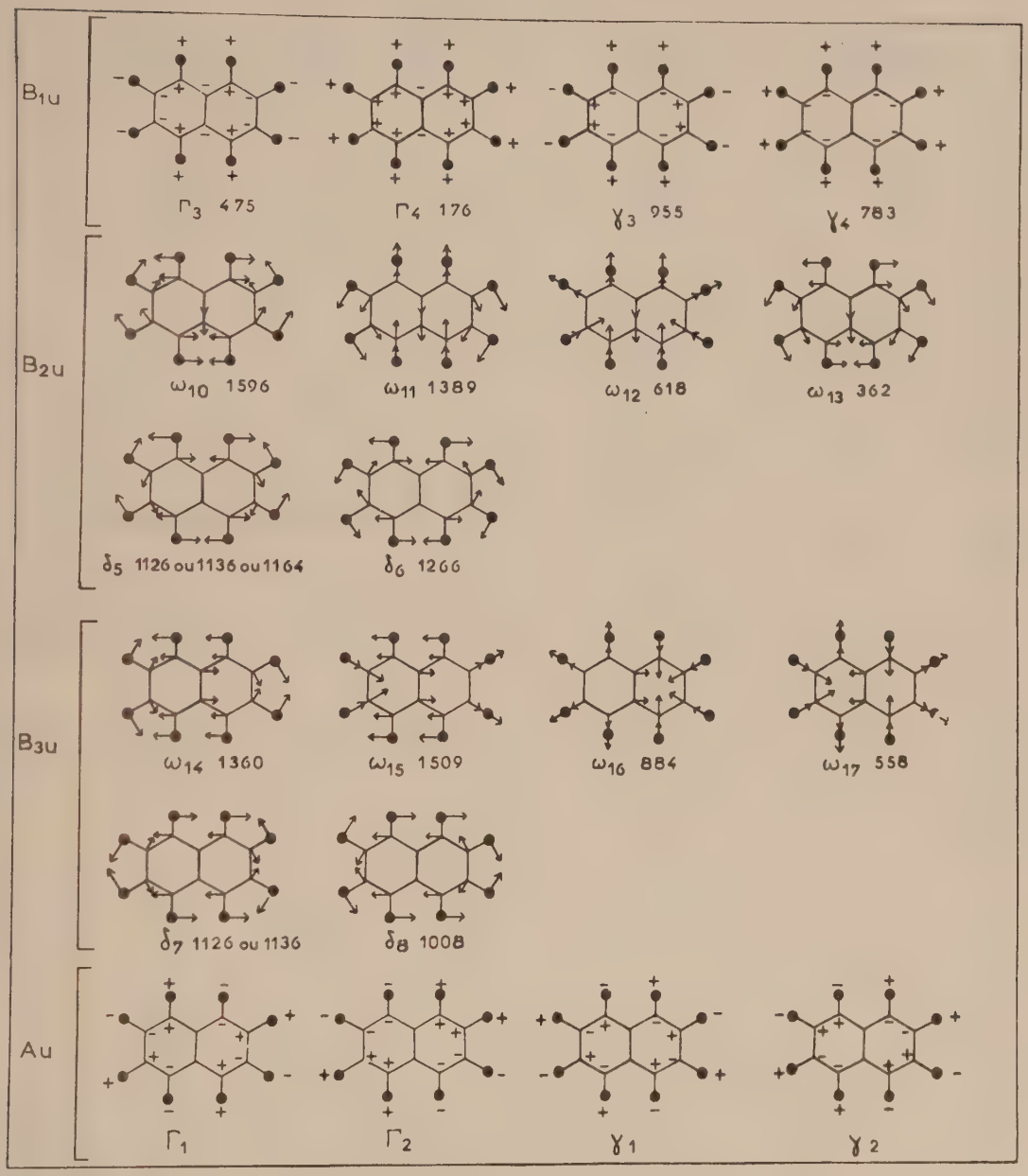


Fig. 1 suite. — Vibration $\omega_{13}(B_{2u})$: les carbones en 9 et 10 doivent se déplacer vers le haut, contrairement au schéma.

enregistré entre 350 et 1 750 cm^{-1}. Les tableaux II et III groupent respectivement les valeurs infrarouges et Raman tirées de la littérature ; dans le premier nous avons joint les fréquences des bandes infrarouges que nous avons observées, accompagnées du coefficient d'extinction molaire apparent. La structure des bandes à l'état gazeux correspond dans l'ensemble à celle mentionnée par PIMENTEL et coll. ([20]). Les écarts, en général assez faibles, entre nos valeurs et celles déjà publiées, sont probablement dus à des différences de conditions d'enregistrement et de précision de lecture. Notons que, à l'exception de la bande à 1 423 cm^{-1} ($\varepsilon \sim 2$) (*), nous n'avons pas observé dans le spectre infrarouge du naphtalène les autres absorptions que MECKE et coll. ([50]) attribuent à des impuretés.

(*) Une absorption analogue est observée dans l'ensemble des spectres infrarouges des dérivés monosubstitués en position 1 du naphtalène.

TABLEAU II. — *Naphtalène. Fréquences infrarouges observées par différents auteurs.*

Pimentel et coll. [20]			Lippincott [6]	Luther et coll. [3]			Mitra et Bernstein [7]	Présent travail	
gaz	solide		solution	gaz	solution	solide	solution	gaz	solution
			361 (m)				359 (1)		357 (ff) 362 (f) 423 (ff)
475 (PQR)	473 (4); 491 (1)	485 (3)	475 (s)				476 (3)	473 (PQR)	458 (ff) 475 (F) 504 (ff)
	580 (1);	577 (2)					562 (0)		512 (ff) 558 (ff)
620 (PR)	618 (2);	617 (3)	618 (s)				618 (1)	619 (PR)	618 (f)
							655 (0)		
698 (?)			717 (m)		712 (sw)		689 (0)		
	730 (2);	730 (1)				728 (m); 726 (sw)	717 (0)		
			740 (m)	738 (sw)	737 (sw)		739 (0)		739 (8)
747 (?)	750 (2);	752 (1)	752 (s)	748 (sws)	749 (m)	748 (m); 746 (sw)	753 (0)		753 (∼ 15)
						758 (sws); 757 (sws)			
780 (PQR)	790 (10);	794 (10)	782 (vs)	780 (10) (PQR)	779 (10)	787 (9); 787 (10)	782 (20)	782 (PQR)	783 (800)
821 (?)	821 (4);	822 (4)	825 (s)	823 (sw)	822 (5)	818 (6); 818 (m)	825 (0,5)	826 (?)	825 (15)
	841 (4);	846 (5)				843 (8); 840 (m)		833 (?)	
868 (?)									
878 (?)			876 (m)						
891 (?)							877 (0)	884 (PQR?)	
		914 (2)							
			942 (m)				943 (0)		
956 (PQR)	964 (9);	962 (9)	957 (s)	955 (m) (PQR)	956 (9)	958 (9); 960 (9)	958 (5)	954 (PQR)	955 (41)
		980 (9)				981 (6); 974 (sw)			
1 012 (PQR)	1 015 (5);	1 009 (8)	1 012 (s)	1 008 (5) (PQR)	1 010 (8)	1 008 (7); 1 008 (7)	1 011 (5)	1 009 (PQR)	1 008 (48)
	1 088 (1);	1 093 (4)		1 089 (sw)					
1 125 (?)	1 131 (8);	1 132 (7)	1 129 (vw)	1 125 (m) (PR?)	1 128 (8)	1 126 (m); 1 126 (8)	1 128 (4)	1 126 (?)	∼ 1 120 (10) 1 126 (26)
		1 143 (6)	1 139 (s)		1 136 (sw)	1 143 (7); 1 142 (sw)	1 138 (1)	1 133 (?)	1 136 (11)
	1 178 (4);		1 156 (m)		1 162 (sw)	1 175 (sw); 1 175 (sw)	1 163 (0)	∼ 1 141 (e)	1 164 (6)
		1 193 (6)				1 191 (sw);			
1 210 (PQR?)	1 217 (6);	1 217 (7)	1 211 (s)	1 209 (sw)	1 210 (m)	1 216 (m); 1 212 (5)	1 210 (1,5)	∼ 1 214 (?)	1 209 (14)
1 234 (PR)			1 237 (m)	1 236 (sw)	1 238 (m)	1 248 (5); 1 247 (6)	1 238 (1)	∼ 1 233 (?)	1 236 (10)
	1 255 (8);	1 252 (4)							
1 268 (PR)	1 276 (7);	1 276 (5)	1 268 (vs)	∼ 1 265 (m)(PR)	1 268 (8)	1 276 (7); 1 274 (8)	1 267 (4)	∼ 1 266 (PR)	1 266 (30)
									1 274 (∼ 16)
	1 316 (1);	1 316 (4)				1 305 (sw); 1 305 (sw)	1 295 (0)		
			1 339 (w)	1 339 (sw)					
1 366		1 368 (6)	1 360 (m)	1 361 (sw)		1 354 (s); 1 354 (5)			1 342 (1)
1 389 (?)	1 387 (9);	1 392 (5)	1 387 (vs)	1 389 (m) (PR)	1 358 (m)	1 366 (7); 1 366 (7)	1 361 (0,5)	1 355 (?)	1 360 (6,5)
					1 388 (8)	1 393 (8); 1 393 (9)	1 387 (4)	∼ 1 387 (PQR?)	1 389 (34)
	1 442 (4);				1 422 (sw)		1 419 (0)		1 423 (2)
		1 454 (4)				1 437 (sw); 1 437 (m)			1 436 (1)
1 508 (PQR)	1 519 (4);	1 519 (7)	1 510 (m)	1 509 (6) (PQR)	1 510 (8)	1 448 (sw); 1 448 (sw)	1 458 (0)		
						1 511 (5); 1 511 (m)	1 506 (4)	∼ 1 506 (?)	1 509 (41)
	1 578 (5);	1 572 (1)				1 524 (5); 1 524 (s)			
1 601 (PR)	1 604 (4);	1 610 (4)	1 595 (s)	1 595 (m) (PR)	1 596 (7)	1 572 (m); 1 572 (6)			
				1 659 (sw)	1 654 (m)	1 598 (6); 1 598 (8)	1 592 (0,7)	∼ 1 596 (PR)	1 596 (28)
1 662 (?)		1 667 (1)	1 680 (m)		1 667 (m)		1 652 (0)		1 654 (4)
	1 694 (4);	1 706 (5)				1 676 (sw); 1 676 (m)	1 669 (0,5)	1 660 (?)	1 670 (5,5)
						1 690 (sw); 1 690 (sw)			

Nos valeurs propres sont accompagnées du coefficient d'extinction molaire apparent.

TABLEAU III

Naphtalène. Fréquences Raman observées par différents auteurs.

Nedungadi (2)		Lippincott (6)	Luther (4)			Mitra et Bernstein (7)
cristal	fondu	fondu	Solution	fondu	solution	fondu
389 (2)	397 (1) D	385 (mw)	390 (2)	392 (1) (0,92)	392 (1)	386 (1) D
463 (1)					431 (1)	
512 (10)	511 (6) P	511 (s)	512 (8)	514 (8) (0,35)	512 (10)	512 (10) P
				552 (1)		
		585 (w)		591 (1)		585 (1) D
		611 (vw)		623 (0)		
724 (1)	726 (1) D	715 (w)	717 (0)	718 (1)	724 (0,5)	717 (0,5)
764 (13)	760 (6) P	760 (vs)	763 (10)	758 (10) (0,08)	763 (10)	758 (10) P
784 (1)	772 (1) P	774 (mw)	774 (1)		780 (1)	770 (1,5)
			815 (0)	810 (0,5)		
		878 (w)		870 (0,5)		
948 (1)	941 (2) P	941 (mw)	944 (1)	941 (1)	950 (1)	943 (0,5)
972 (0,5)			980 (0)		979 (0,5)	
1 021 (6)	1 024 (5) P	1 025 (s)	1 025 (8)	1 021 (8) (0,13)	1 022 (10)	1 025 (6) P
1 102 (0,5)		1 099 (vw)				
1 143 (3)	1 142 (2) D	1 144 (m)	1 145 (2)	1 142 (3) (0,76)	1 146 (4)	1 145 (1) D
1 169 (2)		1 168 (mw)		1 169 (0,5)	1 168 (2)	1 158 (0,5)
1 215 (0,5)	1 206 (0) D				1 205 (0,5)	
1 242 (2)	1 239 (1) D	1 240 (m)	1 239 (1)	1 234 (2)	1 240 (2)	1 239 (1)
1 258 (0,5)	1 257 (2) D					
1 280 (2)					1 278 (0,5)	
1 324 (0,5)	1 326 (1) P	1 337 (mw)			1 335 (0,5)	1 320 (0,5)
1 384 (15)	1 379 (15) P	1 376 (vs)	1 379 (14)	1 371 (15) (0,17)	1 380 (20)	1 376 (20) P
1 442 (1)	1 438 (2) D	1 440 (m)	1 432 (1)	1 432 (2)	1 442 (2)	1 438 (1) D
1 463 (3)	1 460 (4) P	1 460 (s)	1 460 (5)	1 456 (6) (0,30)	1 462 (6)	1 460 (6) P
						1 483 (0,5) D
1 519 (0)						
1 537 (0,5)	1 530 (0) D					
1 576 (7)	1 576 (5) D	1 578 (s)	1 580 (6)	1 569 (6) (0,56)	1 575 (10)	1 577 (6) P
		1 586 (mw)				
1 624 (1)		1 628 (mw)	1 622 (0)	1 620 (0,5)	1 627 (1)	1 624 (0)
		1 682 (w)				

C) *Attributions.*

Les attributions que nous proposons sont comparées dans le tableau IV avec celles des travaux les plus récents ([9-16]). A l'exception de quelques-unes, seules discutées dans ce mémoire, elles sont en accord avec celles de Luther et Drewitz ([9]). En 1960, Zhirnov ([10]) base un calcul théorique sur les interprétations de Lippincott et O'Reilly ([6]) tandis que Peregudov ([11]) compare le spectre du naphtalène avec ceux du diphényle et de quelques dérivés alkylés du benzène.

Pour les vibrations symétriques en particulier, des renseignements supplémentaires peuvent être apportés par l'étude du spectre de fluorescence. Les données de Pesteil et coll. ([15]) diffèrent cependant de celles déduites de l'examen du spectre Raman. Ces auteurs opérant à très basse température, il est possible que des modifications soient apportées dans la symétrie de la molécule de naphtalène.

Les vibrations actives en spectroscopies Raman et infrarouge seront successivement examinées mais nous ne discuterons pas celles appartenant à la classe de symétrie A_u.

1) *Vibrations actives en spectroscopie Raman* (A_g, B_{1g}, B_{2g}, B_{3g})

L'intensité et la valeur du facteur de dépolarisation des raies Raman, la comparaison entre les spectres des naphtalènes $C_{10}H_8$ et $C_{10}D_8$, les résultats des calculs théoriques, ainsi que l'étude des dérivés naphtaléniques, sont autant de renseignements intéressants pour l'attribution de ces quatre modes de symétrie.

TABLEAU IV

Comparaison des attributions proposées par différents auteurs pour les vibrations du naphtalène entre 150 *et* 1 700 cm^{-1}.

Mode de symétrie	(12) (calc.)	(13) (calc.)	(14) (calc.)	(10)	(11)	(16)	(9)	Présent travail	(15)
	(1 571)	1 568	1 582	1 576	1 574		1 579 ω_1	**1 579** ω_1	1 638
	(1 462)	1 450	1 461	1 380	1 459		1 460 ω_2	**1 460** ω_2	1 390
	(1 375)	1 380	1 383	1 240	1 377		1 379 ω_3	1 379 ω_3	1 237
A_g	(1 136)	1 172	1 154	1 144	1 167		1 144 δ_1	1 144 δ_1	1 026
	(1 018)	1 004	1 015	1 024	1 025		1 025 δ_2	1 025 δ_2	941
	(762)	784	765	760	760		763 ω_4	763 ω_4	770
	(508)	485	512	511	510		512 ω_5	512 ω_5	512
	1 679	1 621	1 620	1 628	1 574		1 624 ω_6	1 624 ω_6	1 586
	1 466	1 455	1 451	1 586	1 437		1 436 ω_7	1 436 ω_7	1 439
B_{1g}	1 246	1 246	1 229	1 440	1 238		1 240 δ_3	**1 240** δ_4	1 145 ou 1 168
	1 064	1 116	1 182	1 168	1 142		1 168 δ_4	**1 168** δ_3	879
	921	935	939	1 337	1 087		915 ω_8	$\sim$ **1 050** ω_8	611
	458	480	505	611	387		812 ω_9	**585** ω_9	506
			960	941	941		945 γ_5	**945** γ_5	
B_{2g}			724	715	710		712 γ_6	**712** γ_6	
			378	385	357		392 Γ_5	**392 ou 192** Γ_5	
			1 056	1 099	978		979 γ_7	980 γ_7	
B_{3g}			892	878	876		875 γ_8	**915** γ_8	
			781	285	778		778 Γ_6	**778** Γ_6	
			478	191	483		491 Γ_7	$\sim$ **500** Γ_7	
			964	957	942	957,0 (C)	955 γ_3	955 γ_3	
B_{1u}			773	782	772	780,0 (C)	780 γ_4	783 γ_4	
			478	475	475	474,8 (C)	478 Γ_3	475 Γ_3	
			175	176	176	non obs.	176 Γ_4	176 Γ_4	
	1 535	1 589	1 586	1 595	1 564	1 605,5 (B)	1 595 ω_{10}	1 596 ω_{10}	1 601
	1 405	1 393	1 393	1 387	1 396	1 394,0 (B)	1 389 ω_{11}	1 389 ω_{11}	1 389
B_{2u}	1 182	1 259	1 278	1 268	1 218	1 269,0 (B	1 265 δ_5	**1 266** δ_6	1 265
	1 083	1 116	1 131	1 139	1 118	1 134,0 (B?)	1 125 δ_6	**1 126 ou 1 136** δ_5	1 125
	793	793	802	825	1 088	625,5 (B)	747 ω_{12}	**618** ω_{12}	620
	387	380	360	361	361	non obs.	362 ω_{13}	362 ω_{13}	362
	1 546	1 509	1 506	1 716	1 598	1 512,0 (A)	1 509 ω_{14}	**1 509** ω_{15}	
	1 491	1 372	1 363	1 510	1 512	1 364,5 (A)	1 358 ω_{15}	**1 360** ω_{14}	
B_{3u}	1 131	1 186	1 207	1 211	1 150	1 210,5 (A)	1 144 δ_7	**1 126 ou 1 136** δ_7	
	1 080	1 135	1 129	1 012	1 012	1 130? (A?)	1 008 δ_8	1 008 δ_8	
	816	1 000	1 005	876	962	1 010,8 (A)	823 ω_{16}	**884** ω_{16}	
	622	637	620	618	618	689? (?)	618 ω_{17}	**558** ω_{17}	
			988	875	980		965 γ_1		
Au			845	700	864		843 γ_2		
			581	1 000	704		581 Γ_1		
			192	400	400		285 Γ_2		

Caractères gras : attributions pour lesquelles nous ne sommes pas en accord avec LUTHER et DREWITZ (9).

a) *Classe de symétrie* A_g.

Les fréquences que nous proposons pour cette classe de symétrie sont les mêmes que celles données par LUTHER et DREWITZ (9) en modifiant cependant la représentation des vibrations ω_1 et ω_2 pour les rapprocher des types ν_{8a} et ν_{19b} du benzène.

b) *Classe de symétrie* B_{1g}.

Les vibrations δ_3 et δ_4 étant dérivées respectivement des vibrations ν_{9b}(1 176 cm^{-1}) et ν_3(1 326 cm^{-1}) du benzène, nous avons été amenés à inverser les attributions de LUTHER et DREWITZ (9).

Une troisième vibration B_{1g} est située soit vers

950 cm^{-1} par Scully et Whiffen [8], Scherer [13], Freeman et Ross [12] et Meulenaer et coll. [14] qui se basent sur des calculs théoriques, soit à 915 cm^{-1} par Luther et Drewitz [9]. Cependant, aucune suite de fréquences Raman n'est observée à cette position dans le spectre des dérivés monosubstitués en 1 du naphtalène alors que des raies intenses apparaissent vers 1 050 cm^{-1} [à 1 059 cm^{-1} pour le deutério-1 naphtalène [17]]. Dans le cas du naphtalène lui-même, on peut penser que cette raie est masquée par celle à 1 025 cm^{-1}, très intense. Nous l'attribuons à la vibration ω_8 qui, d'ailleurs, dérive du type ν_{12} du benzène à 1 010 cm^{-1}.

Quant à la vibration de plus basse fréquence ω_9, les attributions varient suivant les auteurs de 387 à 812 cm^{-1}, alors que les calculs donnent des valeurs de l'ordre de 500 à 600 cm^{-1} [8, 12, 13, 14, 18]. C'est pourquoi nous préférons, à la suite de Lippincott et O'Reilly [6], faire correspondre cette vibration, déduite de la vibration ν_{6b} du benzène, à la raie 591 cm^{-1}.

c) *Classe de symétrie* B_{2g}.

Pour l'attribution de la vibration Γ_5, nous hésitons entre les fréquences 392 et 195 cm^{-1}. La première valeur, adoptée par certains auteurs [9, 10], est en accord avec les résultats théoriques [3, 14, 19]; de plus, la forme de cette vibration est proche de celle de la vibration ν_{16b} du benzène située à 405 cm^{-1}. Cependant, les mesures thermodynamiques entre autres, incitent Mitra et Bernstein [7] à préférer la fréquence 195 cm^{-1}.

d) *Classe de symétrie* B_{3g}.

La vibration γ_8 a été placée par différents auteurs vers 875 cm^{-1} [9, 10, 11] : cette fréquence nous semble mieux correspondre au mode de symétrie B_{3u} (cf. plus bas). Par comparaison avec le deutério-1-naphtalène [17], nous la situons vers 915 cm^{-1}. Notons que pour le naphtalène à l'état solide, Pimentel et coll. [20] observent une fréquence à cette position et Bolotnikova [21] trouve, par fluorescence, une vibration fondamentale vers 920 cm^{-1}.

D'après les calculs, la vibration Γ_7, dérivée de la vibration ν_{16a} du benzène (405 cm^{-1}), a été située à 436 [19], 478 [14] ou 500 cm^{-1} [8]. Luther et Drewitz [9], dont nous adoptons l'attribution, lui font correspondre une fréquence vers 490 cm^{-1} qui ne serait pas observée à cause du voisinage de la raie très intense à 512 cm^{-1}. Or Nedungadi [2] mentionne bien une raie à 463 cm^{-1} dans le spectre Raman du cristal de naphtalène ainsi que Goubeau [17] pour le deutério-1-naphtalène. De plus, en émission ultraviolette, Freeman [22] situe une vibration de symétrie B_{3g} vers 500 cm^{-1}.

2) *Vibrations actives en spectroscopie infrarouge* (B_{1u}, B_{2u}, B_{3u}).

La résolution des bandes à l'état gazeux, les mesures de dichroïsme effectuées sur le composé à l'état solide, les résultats théoriques ainsi que la comparaison avec le spectre de l'octadeutérionaphtalène $C_{10}D_8$, permettent d'attribuer certaines vibrations avec certitude.

a) *Classe de symétrie* B_{1u}.

Nous reprenons les attributions de Luther et Drewitz [9] vérifiées aussi bien par les calculs [8, 12, 14, 19] que par la structure des bandes à l'état gazeux [3, 16].

b) *Classe de symétrie* B_{2u}.

Luther et Drewitz [9] situent une vibration de déformation δ(CH) à 1 125 cm^{-1} ainsi que Mitra et Bernstein [7] et Peregudov [11], tandis que Lippincott et O'Reilly [6] et Zhirnov [10] adoptent la fréquence 1 135 cm^{-1}. Les résultats des calculs théoriques [8, 12, 13, 14, 18] ne permettent pas de choisir entre ces deux fréquences. Le spectre infrarouge du naphtalène à l'état gazeux que nous avons enregistré ne présente pas une structure bien définie pour l'absorption située vers 1 130 cm^{-1}. Cependant, Wait et Shaffer [16] décomposent ce massif en deux bandes : l'une située vers 1 134 cm^{-1} de type B_{2u}, l'autre à 1 130 cm^{-1} de type B_{3u}. Mc Clellan et Pimentel [5] proposent l'attribution inverse en se basant sur des mesures de dichroïsme. Devant ce désaccord expérimental, nous ne sommes pas en mesure de déterminer entre ces deux fréquences celle qui correspond à la vibration de symétrie B_{2u}.

C'est par analogie avec le mode de symétrie B_{1g} que nous avons interverti les attributions de Luther et Drewitz [9] en situant les vibrations δ_5(ν_{9b} du benzène) vers 1 130 et δ_6(ν_3 du benzène) à 1 266 cm^{-1}.

A la suite de Wait et Shaffer [16] nous plaçons la vibration ω_{12} à 620 cm^{-1}, ce qui semble confirmé par les mesures de dichroïsme [5].

Enfin, en accord avec l'ensemble des auteurs, nous faisons correspondre l'absorption à 362 cm^{-1} à la vibration ω_{13}.

c) *Classe de symétrie* B_{3u}.

La vibration ω_{15} déduite, ainsi que la vibration $\omega_2(A_g)$ du type ν_{19b} du benzène, nous semble responsable de la fréquence 1 509 cm^{-1}. La vibration δ_7 donne lieu à l'une des deux fréquences 1 126 et 1 136 cm^{-1} (cf. discussion de la symétrie B_{2u}).

Ainsi que nous le montrerons plus loin, l'examen des spectres infrarouges et Raman des dérivés monosubstitués en 1 du naphtalène nous a conduit à

Voir

TABLEAU V

page suivante

TABLEAU V

Composés $C_{10}H_7X$ (X *étant en position* 1). *Fréquences infrarouges et Raman entre* 350 *et* 1 750 cm^{-1}.

Les fréquences ont été classées par valeurs numériques croissantes. Certaines sont répétées, soit parce qu'elles sont attribuées simultanément à deux suites, soit parce qu'elles appartiennent à une suite dont la position ne correspond pas avec l'ordre croissant des fréquences (nombres en italique).

Caractères gras : fréquences attribuées à des vibrations propres du substituant.

α : fréquences infrarouges observées à l'état dissous, accompagnées du coefficient d'extinction molaire apparent.

α* : composés peu solubles examinés à l'état solide entre 350 et 700 cm^{-1}, ainsi qu'entre 1 500 et 1 600 cm^{-1} dans le cas de l'acide naphtoïque.

β et γ : fréquences Raman tirées de la référence mentionnée.

F : forte ; m : moyenne ; f : faible ; ff : très faible ; e : épaulement ; P : polarisée ; D : dépolarisée.

X		1			2		3	4		5		A
D	α	354 (f)	375 (f)				454 (F)	474 (f)		509 (ff)		
(17)	β		379 (2)		410 (0)		460 (1)			510 (10)		
NH_2*	α	364 (f)	∼ 413 (e)		422 (m)		457,5 (m)	474,5 (f)	482 (f)	519 (f)		568 (m)
	β											
OH*	α	363 (f)	381 (ff)		416 (m)		462,5 (f)	479 (e)	483 (m)	520 (m)	535 (f) **565 (F)**	572 (e)
(1)	β					427 (2)		471 (6b)		528 (4)		574 (5)
OC_2H_5	α	341 (f)	∼ 412 (e)		418,5 (m)	431 (f)	457,5 (f)	488 (f)	509 (f)	527 (f)		568 (F)
	β											
C_2H_5	α					433 (2)		481 (2)		514 (4)		553 (4)
(1)	β											
CH_2CN*	α	*370 (f)*	**370 (f)**		404 (m)	427,5 (m)		474 (f)	503 (m)	514 (m)	525 (m) **546 (m)**	*546 (m)*
	β											
CH_3	α	367 (ff)	372 (ff)	386 (ff) ∼ 397 (e)	407,5 (m)	437 (f)	458 (ff)	474 (F)		512 (ff)	533 (m)	565 (f)
(1)	β				416 (2)	442 (2)		480 (4)		515 (6)		565 (6)
CD_3	α		402,5 (m)		418 (f)		463 (f)	471,5 (e)		515 (F)		554 (f)
	β											
CHO	α	∼ 366 (f)			402,5 (m)	435 (f)	467,5 (f)	475 (f)	498 (m)	512 (f)	524 (m)	547 (f)
	β											
F	α				414 (m)		460 (f)	473 (f)	482 (f)	529 (f)		563 (F)
(1)	β						463 (3)			526 (3)		568 (5)
(25)	γ				410 (0) D		462 (5) P	473 (5) D		529 (3) D		568 (6) P
SH	α											
(1)	β				406 (0)	433 (3)				512 (4)		537 (4)
Cl	α	354 (ff)	389 (e)	394 (f)	407 (m)	425 (f)		472 (m)				540 (F)
(1)	β	355 (3)		393 (4)		426 (4)	458 (2)			515 (6)		535 (5)
(25)	γ	350 (1) P	384 (1) P	397 (0) P		426 (2) P				511 (8) D		533 (10) P
Br	α		403 (m)		412,5 (m)			471 (m)				530 (F)
(1)	β				412 (2)					511 (4)		527 (6)
I	α				393,5 (m)			470 (ff)				521 (F)
	β											
$COCH_3$	α	362 (f)			392 (f)		447,5 (m)		491,5 (m)	514 (f)	∼ 549 (e)	560 (m)
(1)	β	364 (5)					453 (3)	469 (3)	496 (5)	517 (7)		563 (6)
COOH*	α	367 (f)			391 (m)	437 (f)		473 (m)		498 (m)	529 (f)	
	β											
COCl	α	364 (ff)	393 (f)		425 (m)		460 (f)	482 (m)	494 (e)	516 (m)	552 (e)	566 (f)
	β											
CN	α	354,5 (f)	**371 (f)**			435 (e)	450 (F)	463 (f)	487 (f)	492,5 (f)	**538 (f)**	569 (f)
(1)	β		**373 (3)**			439 (3)				494 (6)	**539 (5)**	564 (1)
NO_2*	α	365 (f)					**457 (m)**	**467 (m)**	**502 (m)**	516 (e)	527 (f)	
	β											

TABLEAU V *(suite)*.

X			6		7		8				9		10
D	α		590 (ff)		613 (f)	655 (f)	*742 (56)*	**742 (56)**	752 (16)		777(605)		803(245)
	β					698 (2)	*744 (8)*	**744 (8)**	755 (1)?	793 (0)			
NH_2	α		600 (m)		621 (f)	650(f) ∼ 700(ff)	709 (30)				767(618)		785(226)
	β												
OH	α		584 (e)		627 (m)		710 (32)	726 (14)			768(816)		791(500)
	β				627 (1)?		713 (7)					782 (3)	
OC_2H_5	α		605 (e)		616 (f)	634 (f)	711 (11)	733 (49)	744 (14)		771(465)		791(267)
	β												
C_2H_5	α						695 (9)	729 (22)	743 (40)	763 (e)	776(361)	*782 (e)*	796(160)
	β					644 (1)	695 (5)	732 (1)		767 (0)?	*792 (1)*	*792 (1)*	
CH_2CN	α		602 (m)		628 (f)	647 (f)	712 (7)	728 (30)			768 (193)	775(250)	792(407)
	β												
CH_3	α	573(e) 584 (ff)	605 (f)		622 (f)	688 (f)	701 (9)	718 (8)	727 (20)	737 (90)	763 (e)	769(167)	788(254)
	β						702 (10)			740 (0)	766 (1)		
CD_3	α				612 (ff)	690 (f)		727 (32)	757 (63)		772 (e)	*787(700)*	*787(700)*
	β												
CHO	α		585 (f)		621 (e)	**647 (F)**	712 (56)	734 (21)	757 (e)			773(441)	802(419)
	β												
F	α		608 (e)		625 (f)		709 (54)	745 (7)				766(714)	793(643)
	β						703 (6)						
	γ						703 (12) P						
SH	α												
	β						663 (5)	742 (0)			788 (1)		
Cl	α		594 (e)	601 (f)	621 (ff)	640 (f)	667 (20)	729 (6)	742 (27)			767(240)	793(255)
	β		590 (1)				665 (7)	731 (2)			*787 (2)*		*787 (2)*
	γ						664 (8) P	727 (0) P		760 (3) P	*782 (0) P*		*782 (0) P*
Br	α				612 (f)		648 (m)		729 (8)	740 (9)		765(316)	791(389)
	β						651 (4)	699 (1)	731 (2)		*781 (1)*		*781 (1)*
I	α				609 (f)	644 (m)		728 (13)				764(365)	788(490)
	β												
$COCH_3$	α	**585 (F)**				648 (f)	681 (14)	733 (18)				776(480)	802(313)
	β		595 (3)			653 (1)	685 (7)	738 (1)					
COOH	α		587 (F)		610 (f)	651 (m)	707 (12)	727 (24)	**744 (60)**	756 (e)		783(610)	814(100)
	β												
COCl	α		588 (f)		609 (m)	633 (e) **659 (F)**	682 (20)	**742 (437)**			*793 (53)*	773(600)	*793 (53)*	804(268)
	β												
CN	α		591 (ff)		627 (ff)		689 (21)	734 (20)				772(453)	800(443)
	β		586 (1)		627 (2)	658 (1)	690 (5)				*793 (2)*		*793 (2)*
NO_2	α		582 (m)		623 (f)	655 (m)		721 (6)	743 (10)			771(545)	**791 (100)**	807(180)
	β												

TABLEAU V *(suite)*.

X			11		C		12		13	14	15
D	α	811 (11) 838 (5)	842 (5)	**862 (14)**	867 (18)	903 (4)			937 (7)	947 (16)	966 (13)
	β				870 (6)		916 (1)		939 (2)		
NH_2	α		848 (107)		875 (60)				942 (16)	953 (20)	970 (10)
	β										
OH	α		852 (13)	857 (9)	877 (72)				942 (6)	957 (24)	970 (5)
	β		849 (3)		879 (5)		923 (0)				
OC_2H_5	α	814 (17)	853 (14)				903 (10)	**920 (39)**	950 (9)	957 (27)	
	β										
C_2H_5	α	803 (e) 817 (83)	852 (56)		859 (26)		887 (25)		946 (17)	958 (13)	964 (15)
	β				858 (3)				951 (0)		
CH_2CN	α	797 (e) 806 (e)	849 (20)				915 (e)		937 (15)		976 (e)
	β										
CH_3	α	810 (96)	847 (38)				882 (13)		946 (11)	957 (12)	963 (12)
	β				855 (5)		890 (0)				
CD_3	α	809 (16)	864 (7)		873 (12)		913 (11)		946 (11)		
	β										
CHO	α	813 (21)	860 (14)				884 (78)			956 (12)	972 (14)
	β										
F	α	801 (e)	857 (22)		874 (50)				951 (9)	962 (24)	
	β	833 (1)			875 (4)		923 (0)				
	γ				874 (4) P				956 (0) P		
SH	α										
	β				825 (4)		923 (2)				
Cl	α	809 (45) *831 (37)* 850 (38)	855 (13)		*831 (37)*	879 (11)	893 (3)	944 (14)	951 (10)	965 (26)	971 (120)
	β	*828 (7)*	861 (2)		*828 (7)*		897 (3)		954 (4)		973 (4)
	γ	*825 (8) P*	858 (0) P		*825 (8) P*		901 (0) P		957 (0) P	967 (0) P	
Br	α	*807 (39)* 834 (6)	855 (14)		*807 (39)*				948 (54)	957 (97)	∼ 964 (e)
	β	*808 (5)*	852 (3)		*808 (5)*				952 (1b)		
I	α	*797 (42)* 807 (17)	853 (15)		*797 (42)*				945 (135)	965 (17)	
	β										
$COCH_3$	α	*826 (10)*			*826 (10)*				940 (85)	954 (17)	*971 (20)*
	β	*827 (6)*		874 (1)	*827 (6)*		904 (0)		943 (5)		*972 (1)*
COOH	α		856 (57)		∼ 860 (e)	**923 (71)**	*923 (71)*			956 (43)	974 (34)
	β										
COCl	α				864 (19)	**883 (421)** 898 (e)	921 (17)		955 (19)	963 (19)	976 (22)
	β										
CN	α	818 (e)	861 (14)						942 (5,5)	953 (14)	972 (14)
	β				855 (4)		923 (1)				
NO_2	α	**862 (24)**	*862 (24)*		872 (90)				954 (10)		972 (14)
	β										

TABLEAU V *(suite)*.

X				16	17		D		18	19	
D	α			1 014 (29)							
	β				1 017 (5)		1 058 (7)	∼ 1 116 (5)	1 128 (22)	1 143 (7)	
NH_2	α			1 012 (44)	1 027 (15)	∼ 1 050 (7)	1 059 (5)			1 148 (2)	
	β						1 088 (47)		1 118 (22)	1 142 (16)	
OH	α			1 014 (74)		1 038 (153) 1 050 (e)	1 082 (153)	∼ 1 100 (6)		1 144 (85)	1 158 (46)
	β				1 020 (2)		1 083 (4)			1 141 (4)	
OC_2H_5	α			1 016 (e)	1 027 (67)	**1057 (21)**	1 074 (107)	1 098 (218) ∼ 1 105 (e)	1 117 (155)	1 157 (83)	**1178 (48)**
	β										
C_2H_5	α			1 008 (15)	1 020 (10)	1 026 (13) **1058 (18)**	1 066 (8)				
	β				1 015 (4)		1 063 (2)		1 126 (10)	1 144 (10)	
CH_2CN	α			*1 017 (18)*	*1 017 (18)*	1 033 (5) 1 044 (4) 1 068 (4)	1 078 (10)		1 127 (0)	*1 159 (1)*	
	β									1 145 (9)	
CH_3	α	976 (7)		1 004 (6)	1 021 (22)	**1 034 (11)** 1 065 (5)	1 075 (11)	1 085 (7)	1 123 (6)	1 142 (9)	
	β	977 (0)			1 022 (7)		1 075 (7)			1 143 (3)	
CD_3	α				1 018 (35)	**1 042 (30)**	1 061 (16)	1 095 (18)		1 139 (9)	∼ 1 160 (e)
	β										
CHO	α	984 (7)	996 (5)	1 007 (7)	1 021 (19)	1 029 (9)	1 055 (119)	1 076 (21)	1 117 (5)	1 144 (13)	∼ 1 160 (e)
	β										
F	α			1 008 (10)	1 017 (48)	1 041 (38) 1 063 (8)	1 076 (125)		1 115 (3)	1 146 (8)	1 157 (21)
	β				1 020 (2)	1 035 (0)	1 076 (3)			1 153 (1)	
	γ				1 010 (2) P	1 037 (2) P	1 073 (4) P			1 146 (2) D)	
SH	α										
	β	**982 (0)**			1 016 (3)						
Cl	α	**983 (7)**		999 (3)	1 019 (20)		1 066 (4)	*1 082 (1)*		*1 168 (3)*	
	β				1 021 (5)		1 059 (14)	*1 078 (21)*	1 129 (9)	1 140 (17)	
	γ				1 014 (4) P		1 058 (6)	*1 078 (3)*		1 140 (5)	
Br	α	992 (4)			1 022 (27)		1 044 (4) P	*1 062 (4) P*		1 137 (4) D	
	β				1 018 (2)		1 056 (14)	*1 063 (e)*	1 136 (22)	1 142 (e)	
I	α				1 023 (31)	*1 045 (3)*	1 055 (3)			1 142 (3b)	
	β						1 057 (9)		1 133 (28)	1 145 (10)	
$COCH_3$	α	**971 (20)**		1 005 (20)	1 015 (20)	1 025 (24)		**1 078 (19)**			
	β	**972 (1)**			1 009 (7)	1 025 (5)	1 064 (4)	**1 081 (4)**	1 128 (93)	1 146 (18)	
COOH	α	989 (26)		1 001 (39)	1 028 (32)	∼ 1 067 (13)	1 076 (27)	1 115 (56)		1 145 (5)	
	β								1 124 (22)	1 147 (161)	
COCl	α				1 022 (41)	1 052 (590)	1 085 (33)	1 114 (10)	1 121 (24)	1 146 (23)	
	β										
CN	α			1 011 (17)	1 030 (5)		1 070 (11)				
	β				1 026 (2)		1 076 (1)			1 146 (13)	1 159 (17)
NO_2	α			997 (13)	1 027 (22)		1 076 (13)			1 150 (3)	
	β									1 149 (21)	

TABLEAU V *(suite)*.

X		20				E	21		22				
D	α	1 167 (6)	1 196 (e)	1 202 (8)	1 215 (10)		1 254 (11)		1 260 (10)	1 318 (3)	1 342 (2)		
	β								1 260 (20)				
NH_2	α	1 166 (17)	1 175 (17)	1 218 (11)		*1 288 (77)*	1 250 (18)	*1 288 (77)*		1 307 (e)	1 334 (5)	1 356 (16)	
	β												
OH	α	1 178 (56)	1 200 (60)	1 213 (e)		*1 234 (121) 1 245 (150) 1 276 (184)*	*1 245 (150)*	**1 234 (121)**		**1 245 (150) 1 276 (184)**		1 297 (21)	1 312 (13)
	β		1 191 (1)?			*1 246 (3)* 1 277 (4)	*1 246 (3)*			**1 246 (3)**	**1 277 (4)**		
OC_2H_5	α	*1 178 (48)*	1 215 (36)			*1 240 (194) 1 269 (250)*	*1 240 (194)*	**1 240 (194)**	*1 269 (250)*	**1 269 (250)**	1 293 (24)	1 314 (14)	1 347 (19)
	β												
C_2H_5	α	1 166 (17)	∼ *1 195 (4)*	1 213 (7)		*1 195 (4)?*	1 232 (6)	1 252 (9)	1 261 (13)	1 268 (11)		1 317 (11)	1 354 (7)
	β	*1 159 (1)*							1 258 (1)		1 305 (1)		
CH_2CN	α	1 163 (15)	1 167 (e)	1 194 (8)	1 215 (11)		1 240 (7)		1 262 (21)	1 304 (5)	1 353 (7)	1 357 (7)	
	β												
CH_3	α	1 164 (16)	1 172 (e)	1 197 (6)	1 211 (10)	1 230 (5)	1 241 (6)	1 257 (8)	1 266 (14)	1 314 (3)	1 333 (4)	1 346 (6)	
	β	1 166 (2)					1 236 (0)?						
CD_3	α	1 167 (17)	1 210 (9)				1 240 (6)		1 264 (14)	1 277 (12)	1 315 (5)	1 343 (9)	
	β												
CHO	α	1 169 (105)	1 202 (e)			1 216 (137)	1 227 (36)		1 260 (7)	1 270 (7)	1 320 (3)	1 331 (5)	
	β												
F	α	1 163 (14)	1 187 (5)	1 206 (8)	1 217 (14)	*1 233 (123)*	*1 233 (123)*		1 264 (110)	1 274 (e)	1 320 (5)	1 349 (8)	1 358 (7)
	β					*1 235 (2)*	*1 235 (2)*			1 273 (2)			
	γ					*1 229 (1) P*	*1 229 (1) P*		1 261 (1) P				
SH	α												
	β	*1 168 (3)*	1 214 (3)			*1 082 (1)*			1 265 (1)				
Cl	α	1 160 (6)	1 192 (e)	1 200 (36)	1 213 (10)	*1 078 (21)*	1 251 (23)	1 255 (e)	1 265 (7)	1 318 (2,5)	1 339 (11)	1 347 (7)	
	β	1 159 (2)		1 202 (4)		*1 078 (3)*	*1 257 (5)*	*1 257 (5)*					
	γ	1 156 (2) P		1 201 (0) P		*1 062 (4) P*	1 250 (1) P						
Br	α	1 163 (10)		1 202 (43)	1 216 (12)	*1 063 (e)* ?	1 254 (4)		1 262 (e)	1 304 (2)	1 318 (3)	1 339 (13)	
	β		1 189 (1)		1 214 (1)		1 251 (2)						
I	α	1 163 (11)	1 202 (43)	1 214 (16)		*1 045 (3)* ?	1 255 (45)			1 312 (4)	1 335 (16)	1 351 (8)	
	β												
$COCH_3$	α	1 167 (17)	1 187 (63)	1 195 (72)	1 214 (39)	*1 243 (229) 1 278 (120)*	*1 243 (229)*	**1 243 (229)**		**1 278 (120)**	1 327 (7)	1 343 (40)	**1 356 (116)**
	β	1 167 (4)				*1 239 (7) 1 278 (4)*	*1 239 (7)*	**1 239 (7)**		**1 278 (4)**			
COOH	α	1 168 (41)	1 207 (115)	1 217 (e)		*1 252 (322) 1 282 (322)*	*1 252 (322)*	**1 252 (322)**	1 263 (e)	**1 282 (322)**	1 295 (e)		
	β												
COCl	α	*1 170 (176)*	1 214 (142)	1 221 (172)		*1 170 (176)*	1 250 (22)		1 268 (32)	1 280 (e)	1 329 (5)		
	β												
		1 167 (9)		1 211 (23)									
CN	α		1 191 (1)			1 224 (12)			1 269 (17)	1 324 (4)	1 339 (27)		
	β					1 229 (3)			1 271 (2)				
		1 167 (18)	1 198 (14)	1 216 (25)									
NO_2	α								1 263 (54)	**1 339 (275)**			
	β												

TABLEAU V *(suite)*.

X		23		24		25			26		
D	α	1 348 (7)		1 377 (e)		1 383 (32)	1 414 (2)		∼ 1 440 (2)		
	β			1 377 (20)					1 441 (7b)		
NH_2	α	1 364 (19)		1 379 (56)		1 407 (155)	1 421 (e)	1 435 (11)	1 454 (74)		
	β								1 456 (20)		
OH	α	1 358 (71)	1 366 (30)		1 387 (109)	1 404 (113)	1 420 (10)	1 435 (7) 1 449 (23)	1 455 (6)		
	β			1 377 (10 b)					1 438 (e)	**1 446 (59)**	**1 462 (167)** **1 479 (29)**
OC_2H_5	α	1 363 (38)		1 384 (e)	**1 390 (284)**	1 406 (179)	1 423 (25)				
	β								*1 436 (9)*	**1 436 (9)**	**1 453 (27)** **1 468 (24)**
C_2H_5	α	1 363 (e)		1 375 (15)	**1 382 (12)**	1 394 (21)	1 400 (18)	1 414 (4,5)	*1 434 (4)*	**1 434 (4)**	
	β			1 368 (8)					1 449 (4)		
CH_2CN	α	1 364 (7)		1 378 (11)	1 397 (e)	1 401 (40)	1 420 (32)	1 432 (e)			
	β								1 427 (13)	**1 441 (21)**	**1 456 (12)**
CH_3	α	1 354 (8)			**1 381 (18)**	1 398 (44)	1 410 (8)		1 431 (5)		
	β			1 374 (15)					1 435 (3)		
CD_3	α	1 352 (4)		1 377 (6)		1 399 (65)	1 410 (4)	1 428 (3)			
	β										
CHO	α	1 343 (22)	1 348 (e)	1 372 (23)	∼ 1 387 (e)	*1 395 (15)*	**1 395 (15)**	1 410 (14) 1 423 (9)	1 439 (11)	1 447 (23)	1 455 (18)
	β										
F	α	1 365 (7)		1 389 (e)		1 398 (235)	1 425 (16)	1 439 (18)	1 445 (26)		
	β			1 378 (10)					1 446 (4)		
	γ			**1 380 (15)** P					1 442 (8) P		
SH	α										
	β			1 376 (10)					1 436 (2)		
Cl	α	1 358 (10)			1 381 (83) 1 385 (e)	1 398 (17)	1 415 (3)	1 426 (5)	1 437 (5)		
	β			1 368 (10)					1 435 (8)		
	γ			1 367 (15) P					1 428 (8) P		
Br	α	*1 360 (11)*	1 378 (77)	*1 360 (11)*	1 382 (e) 1 390 (e)	1 414 (215)	1 425 (4)		1 434 (3,5)	1 443 (3,5)	
	β	*1 363 (10)*		*1 363 (10)*					1 430 (4)		
I	α	1 365 (23)		1 374 (54)		1 384 (71)	1 412 (2)	1 423 (3) 1 434 (2,5)	1 441 (2)		
	β					1 396 (24)	**1 433 (36)**	1 438 (e)	*1 433 (36)*	1 445 (e)	
$COCH_3$	α	*1 356 (116)*				1 396 (5)	**1 434 (6)**		*1 434 (6)*		
	β			1 367 (10)		1 385 (52)	**1 415 (100)**		1 437 (52)		
COOH	α	1 348 (60)		1 368 (43)							
	β								1 447 (18)		
COCl	α	1 346 (23)		1 368 (29)	1 390 (e)	1 394 (14)	1 418 (4)	1 435 (23)			
	β						1 403 (3)		1 439 (4)		
CN	α								1 433 (2)		
	β	1 345 (17)		1 376 (28)	1 381 (e)	1 395 (28)					
				1 375 (7)					1 444 (37)		
NO_2	α										
	β	1 363 (95)		1 386 (e)		1 399 (e)					

TABLEAU V *(suite et fin).*

X		27		28		29		30		31		
D	α			1 504 (37)				1 594 (18)		1 636 (3)	1 668 (3)	1 692 (4)
	β	1 456 (1)				1 571 (8)				1 626 (0)		
NH_2	α	1 461 (74)	1 507 (e)	1 514 (111)		1 579 (67)		1 596 (e)	**1 619(236)**	1 630 (e)		
	β											
OH	α	1 464 (57)		1 513 (72)		1 577 (90)	1 590 (e)	1 597 (117)		1 632 (30)	1 667 (4)	1 683 (4,5)
	β					1 577 (7)						
OC_2H_5	α	*1 462 (167)*		1 509 (118)		1 580 (161)		1 595 (82)		1 628 (29)	1 684 (6)	
	β											
C_2H_5	α	*1 468 (24)*		1 510 (31)		∼ 1 580 (3)		∼ 1 596 (19)		1 631 (6)	1 674 (4)	1 691 (4)
	β					1 575 (5)						
CH_2CN	α	1 466 (4)	1 506 (e)	1 513 (58)		∼ 1 579 (4?)		1 601 (38)			1 664 (2)	1 679 (4) 1 696 (5)
	β											
CH_3	α			1 509 (47)				1 600 (27)		1 629 (11)	1 640 (11)	1 681 (3) 1 698 (5)
	β	1 465 (6)				1 582 (10)						
CD_3	α	1 463 (5)		1 512 (52)				1 599 (39)			1 640 (3)	1 673 (4) 1 697 (5)
	β											
CHO	α	1 463 (34)		1 511 (89)	1 517 (e)	1 574 (62)		1 594 (38)		1 623 (28)	1 659 (16)	1 668 (15) **1 699 (430)**
	β											
F	α	1 464 (69)	1 473 (13)	1 510 (72)		1 571 (43)		1 601 (114)			1 640 (29)	1 676 (3,5) 1 690 (5)
	β					1 576 (5)						
	γ					1 572 (8) D				1 635 (0) P		
SH	α											
	β	1 452 (0)				1 563 (5)						
Cl	α	1 459 (13)		1 504 (54)		1 568 (25)	∼ 1 583 (10)?	1 590 (19)		1 621 (e)	1 630 (8) ∼	1 649 (2) 1 693 (5)
	β	1 462 (6)				1 565 (9)				1 622 (2)		
	γ	1 456 (3) P				1 563 (10) D				1 622 (0) P		
Br	α	1 456 (6)		1 503 (13)		1 562 (80)		1 591 (35)			1 662 (2)	1 683 (e) 1 691 (6)
	β					1 559 (7)				1 622 (1)		
I	α	1 453 (4)		1 501 (113)							1 672 (e)	1 690 (7)
	β											
$COCH_3$	α	1 462 (27)		1 509 (93)		1 574 (33)		1 595 (41)		∼ 1 620 (12)	**1 685 (320)**	
	β	1 465 (5)		1 509 (5)		1 574 (10)				1 624 (6)	**1 672 (7b)**	
COOH	α	1 450 (51)	1 508 (e)	1 513 (F)	1 537 (f) 1 561 (f)	1 575 (m)		1 594 (F)			**1 690 (512)**	**1 734 (181)**
	β											
COCl	α	1 463 (23)		1 510 (113)		1 574 (53)	1 587 (12)	1 595 (33)		1 621 (14)	1 660 (5)	1 693 (13) **1 759 (400)**
	β											
CN	α			1 512 (43)		∼ 1 578 (9)		1 591 (31)			∼ 1 662 (?)	1 685 (1)
	β	1 453 (1)		1 508 (2)		1 578 (6)				1 622 (2)		
NO_2	α	1 460 (46)			**1 527 (835)**	∼ 1 568 (34)		1 602 (37)		1 633 (23)	1 673 (3,5)	1 692 (3,5)
	β											

attribuer la vibration ω_{16}, proche de la vibration $\omega_4(A_g)$, à l'absorption située à 878 cm^{-1}. D'après McClellan et Pimentel (5), le dichroïsme de cette bande correspondrait bien à une vibration de symétrie B_{3u}.

Quant à la vibration ω_{17}, dérivée de la vibration ν_{6a} du benzène (606 cm^{-1}), Luther et Drewitz (9) la placent à 618 cm^{-1}, en accord avec les résultats théoriques (12, 13, 14). Or, ainsi que nous l'avons vu plus haut, cette absorption nous paraît correspondre d'après sa structure à l'état gazeux, à une vibration de symétrie B_{2u}. A la suite de l'étude d'un certain nombre de dérivés monosubstitués en 1, nous faisons correspondre à cette vibration la bande infrarouge à 558 cm^{-1}.

II. — Dérivés monosubstitués en 1 du naphtalène.

En 1935, Gockel (23) examinant les spectres Raman de quelques dérivés monosubstitués du naphtalène, note que la fréquence correspondant à la vibration $\omega_4(A_g)$ du naphtalène varie en fonction du substituant en position 1. Luther (1), en 1948, observe ce phénomène pour un plus grand nombre de composés et, afin de l'expliquer, propose une relation déduite de celle de Kohlrausch (24). Enfin, Deb (25), en 1962, publie les fréquences infrarouges et Raman des fluoro et chloro-1-naphtalènes.

Nous avons tenté l'attribution des spectres de vibration d'une vingtaine de dérivés monosubstitués en 1 du naphtalène dans la région 350-1 750 cm^{-1}. Pour cela nous avons analysé les spectres infrarouges de ces composés à l'état dissous dans des solvants inertes (hexane, sulfure de carbone, tétrachlorure de carbone) en utilisant les données de la spectroscopie Raman tirées de la littérature.

Les molécules $XC_{10}H_7$ possédant au plus un plan de symétrie, toutes les vibrations (fig. 1) seront théoriquement actives en spectroscopies Raman et infrarouge.

A) *Résultats expérimentaux.*

Dans le tableau V, les fréquences infrarouges et Raman sont rassemblées en « suites » selon l'ordre croissant.

B) *Discussion des résultats.*

Nous examinerons successivement les suites de fréquences correspondant aux vibrations de déformation hors du plan et dans le plan des liaisons CH, puis aux vibrations du squelette carboné en incluant les vibrations ν(CX). Enfin nous discuterons les bandes propres aux groupements substituants.

Pour chaque suite, les valeurs extrêmes des fréquences sont indiqués en cm^{-1} ainsi que le substituant correspondant. Rappelons que les schémas des vibrations sont illustrés sur la figure 1.

1) *Vibrations de déformation* CH.

Suite 9 (I : 764; CD_3 : 787) et *suite 10* (CH_3,I : 788; COOH : 814).

Ces fréquences peuvent être rapprochées de celles des vibrations $\gamma_4(B_{1u})$ et $\gamma_6(B_{2g})$ du naphtalène et ont fait l'objet de nombreux travaux. Nos attributions ont déjà été discutées en détail (26).

Suite 11 (D : 842; CD_3 :864).

Nous avons rangé dans cette suite des fréquences infrarouges accompagnées dans certains cas de raies Raman. Pour le naphtalène, la fréquence correspondante est observée seulement à l'état solide (3, 5). Nous l'affectons à la vibration de type $\gamma_2(A_u)$ pour le naphtalène.

Suite 12 (CH_3 : 882; OH,F,CN,SH : 923).

Formée de raies Raman faibles et de bandes infrarouges d'intensité variable, cette suite nous semble correspondre à la vibration $\gamma_8(B_{3g})$ du naphtalène, vers 900 cm^{-1}.

Suite 13 (D, CH_2CN : 937; COCl : 951).

La raie Raman du naphtalène à 944 cm^{-1} a été attribuée à la vibration $\gamma_5(B_{2g})$. Il lui correspond, pour l'ensemble des composés étudiés, une bande infrarouge accompagnée parfois d'une raie Raman.

Suite 14 (D : 947; Cl, I : 965).

Cette suite se compose uniquement de bandes infrarouges de moyenne intensité. Nous la rapprochons de la vibration $\gamma_3(B_{1u})$ du naphtalène, située à 955 cm^{-1}.

Suite 15 (CH_3 : 963; COCl : 976).

Nous avons rassemblé dans cette suite des fréquences infrarouges et Raman qui apparaissent vers 970 cm^{-1} et qui nous semblent correspondre à l'une des vibrations $\gamma_1(A_u)$ ou $\gamma_7(B_{3g})$ du naphtalène.

Suite 16 (NO_2 : 997; CH_2CN : 1 017) et *suite 17* ($COCH_3$: 1 015; CN : 1 030).

Nous attribuons les bandes infrarouges vers 1 000 cm^{-1} et les raies Raman intenses vers 1 010 cm^{-1} aux vibrations de type $\delta_8(B_{3u})$ et $\delta_2(A_g)$ du naphtalène, respectivement.

Suite 18 (F : 1 115; Br : 1 136).

Cette suite, composée presque uniquement de fréquences infrarouges, est assignée à la vibration δ(CH) proche du schéma $\delta_5(B_{2u})$ du naphtalène.

Suite 19 (CD_3 : 1 139; OC_2H_5 : 1 157).

Les raies Raman fortes, accompagnées de bandes infrarouges assez faibles, constituant la suite 19 doivent être dues à la vibration notée $\varepsilon_1(A_g)$ dans le cas du naphtalène.

Suite 20 (Cl : 1 160; OH, OC_2H_5 : 1 178) et *suite 21* (CHO : 1 227; I : 1 255).

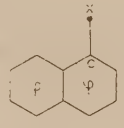
Les vibrations $\varepsilon_3(B_{1g})$ et $\varepsilon_4(B_{1g})$ du naphtalène donnent naissance aux absorptions infrarouges apparaissant vers 1 170 et 1 240 cm^{-1}.

Suite 22 (D, CHO : 1 260; CN, OC_2H_5 : 1 269).

Les fréquences infrarouges proches de 1 265 cm^{-1} et les raies Raman, faibles en général, observées à cette position pour certains composés, sont affectées à une vibration de type $\varepsilon_6(B_{2u})$ dans le naphtalène. Le spectre Raman du deutério-1-naphtalène présente une raie anormalement intense à 1 260 cm^{-1} ([17]).

Nous avons fait correspondre les vibrations du naphtalène $\varepsilon_7(B_{3u})$ et $\gamma_1(A_u)$ ou $\gamma_7(B_{3g})$ plus particulièrement aux vibrations de déformation ε(C — X) et γ(C — X).

2) *Vibrations du squelette carboné.*



a) *Vibrations de déformation* C — C *hors du plan.*

Au cours de l'étude du naphtalène, nous n'avons pas attribué les vibrations Γ_1, Γ_2 qui appartiennent à la symétrie A_u, ni $\Gamma_4(B_{1u})$ qui est attendue en dehors de notre domaine spectral. De même nous ne discuterons pas les suites correspondantes, dans le cas des composés étudiés.

Suite 2 (COOH : 391; OC_2H_5 : 418,5).

La vibration $\Gamma_5(B_{2g})$ n'a pas été située avec certitude dans le cas du naphtalène et nous avons proposé l'une des fréquences 192 ou 390 cm^{-1} (voir 1re partie). Vers 400 cm^{-1}, les spectres infrarouges présentent en général une bande qui pourrait lui être due.

Suite 3 ($COCH_3$: 447; CHO : 467).

Ces fréquences nous semblent correspondre à la raie Raman observée à 463 cm^{-1} par Nedungadi ([2]) dans le spectre du cristal de naphtalène et attribuée à la vibration $\Gamma_7(B_{3g})$.

Suite 4 (NO_2 : 467; OC_2H_5 : 488).

La vibration $\Gamma_3(B_{1u})$ a été située à 475 cm^{-1} dans le spectre infrarouge du naphtalène. Elle est responsable d'une suite de fréquences infrarouges observées à cette position pour l'ensemble des composés.

Suite 8 (CH_3 : 763; SH : 788).

Située vers 770 cm^{-1}, cette suite renferme peu de fréquences infrarouges et Raman. Il est possible que ces absorptions, correspondant vraisemblablement à la vibration de type $\Gamma_6(B_{3g})$ du naphtalène (774 cm^{-1}), soient recouvertes par les bandes intenses de la suite 9 très proche.

b) *Vibrations de déformation* C — C *dans le plan.*

Dans les dérivés benzéniques, un couplage entre la vibration de valence ν(C — X) et certaines vibrations planes du noyau aromatique a pu être mis en évidence ([24, 27, 28, 29]). On peut penser qu'un phénomène analogue se manifeste dans le cas des dérivés naphtaléniques. L'examen de la figure 1 montre que les vibrations de type $\omega_4(A_g)$, $\omega_7(B_{1g})$, $\omega_8(B_{1g})$, $\omega_9(B_{1g})$, $\omega_{11}(B_{2u})$, $\omega_{12}(B_{2u})$, $\omega_{16}(B_{3u})$ et $\omega_{17}(B_{3u})$ sont théoriquement susceptibles d'être couplées avec la vibration ν(C — X).

Dans le tableau V, à côté des suites fixes en position, on en note cinq autres composées principalement de raies Raman intenses et dont la fréquence varie avec le substituant.

Par comparaison avec le naphtalène, nous proposons de faire correspondre les premières aux vibrations suivantes :

Suite 1 (OC_2H_5 : 341; CH_2CN : 370)	$\omega_{13}(B_{2u})$
Suite 5 (CN : 492; F, COOH; 529)	$\omega_5(A_g)$
Suite 6 (NO_2 : 582; COOH : 610)	$\omega_9(B_{1g})$
Suite 7 (COCl, I : 609; CH_2CN : 628)	$\omega_{12}(B_{2u})$
Suite 23 (CHO : 1343; F, I : 1365)	$\omega_{14}(B_{3u})$
Suite 24 (Br : 1360; F : 1389)	$\omega_3(A_g)$
Suite 25 (D : 1383; Br : 1414)	$\omega_{11}(B_{2u})$
Suite 26 (CH_3 : 1427; OH : 1456)	$\omega_7(B_{1g})$
Suite 27 (COOH : 1450; C_2H_5 : 1468)	$\omega_2(A_g)$
Suite 28 (I : 1501; NH_2 : 1514)	$\omega_{15}(B_{3u})$
Suite 29 (Br : 1562; CH_3 : 1582)	$\omega_1(A_g)$
Suite 30 (Cl : 1590; NO_2 : 1602)	$\omega_{10}(B_{2u})$
Suite 31 ($COCH_3$:1620; D : 1636)	$\omega_6(B_{1g})$

Les suites variables en position seront analysées plus en détail.

Suite A (I : 521; OH : 572).

Des raies très intenses, accompagnées de bandes infrarouges assez faibles, apparaissent vers 550 cm^{-1} dans le spectre Raman des composés étudiés. Nous les avons rassemblées dans la suite A qui nous semble correspondre à la vibration $\omega_{17}(B_{3u})$ du naphtalène couplée avec la vibration ν(C — X).

Suite B (Br : 648; D : 742) et *suite C* (I : 797; OH : 877).

La suite B, composée principalement de raies Raman très intenses, a déjà été observée par Gockel ([23]) et Luther ([1]). Afin d'expliquer la varia-

tion de la fréquence en fonction du substituant en position 1, ce dernier semblant penser que seul le noyau non substitué vibre, propose une relation déduite de celle donnée par KOHLRAUSH [24] pour les dérivés orthodisubstitués du benzène. Dans ce cas, les vibrations ω_4 et ω_{16} du naphtalène, par exemple, devraient donner lieu à une seule suite de fréquences. Or des raies Raman intenses apparaissent également entre 797 et 877 cm^{-1} (suite C). Nous pensons que ces deux suites sont à mettre en parallèle et à attribuer respectivement aux deux vibrations ω_4 et ω_{16} du naphtalène, couplées avec la vibration ν(C — X).

Suite D (Br : 1 055; NH_2 : 1 088).

Comme pour les suites A, B et C, nous avons rangé dans la suite D les raies Raman les plus intenses situées vers 1 050 cm^{-1}; lorsque le spectre Raman n'était pas connu, nous avons suggéré une fréquence infrarouge. Nous attribuons cette suite à la vibration de type $\omega_8(B_{1g})$ couplée avec la vibration ν(C — X).

Suite E (I : 1 045; NH_2 : 1 288).

Des bandes infrarouges intenses accompagnées parfois de raies Raman et ne correspondant à aucune des vibrations déjà discutées, ont été classées dans cette suite. Dans le cas de l'éthoxy-1-naphtalène et du méthyl-1-naphtylcétone, nous lui attribuons deux fréquences : en effet, comme il a été déjà montré pour l'anisole [30], nous pensons qu'il existe un couplage entre les vibrations de valence ν(C — O — C) ou ν(C — C — C) et certaines vibrations du noyau aromatique. De même pour l'hydroxy-1-naphtalène, plusieurs fréquences vers 1 250 cm^{-1} peuvent être attribuées à cette suite. Ce composé étant peu soluble, nous n'avons pu faire un effet de dilution dans cette région afin de préciser la position de la vibration δ(OH) attendue également entre 1 100 et 1 300 cm^{-1} [28, 31, 32, 33].

Enfin, l'attribution de cette suite E dans le spectre de l'acide 1-naphtoïque n'est pas simple. Logiquement on attend cette fréquence vers 1 200 cm^{-1}. Or dans cette région apparaissent aussi des vibrations propres au groupement carboxylique dimère et qui sont plus ou moins couplées entre elles.

Cette suite nous semble correspondre à la vibration ν(CX) couplée avec les différentes vibrations ω_4, ω_8, ω_{16}, ω_{17} dont nous avons parlé précédemment.

3) *Bandes propres aux substituants.*

Il reste à envisager les principales fréquences caractéristiques des groupements substituants.

1° *Substituants possédant des vibrateurs* CH *aliphatiques.*

a) *Vibrations provenant des groupements* CH *aliphatiques.*

Pour les vibrations de déformation des groupements méthyle et éthyle nous reprenons les attributions de SHEPPARD [34], FOREL [35] et GARRIGOU-LAGRANGE [28] (tableau VI). Comme dans le cas du *p*-chlorophényl acétonitrile [28], le naphtyl-1-acétonitrile ne présente pas de bande pouvant être attribuée aux vibrations du groupement CH_2.

b) *Vibrations n'appartenant pas aux groupements* CH *aliphatiques.*

— OC_2H_5.

Nous avons déjà attribué les absorptions intenses vers 1 250 cm^{-1} aux deux vibrations de valence ν(C — O — C) couplées avec le noyau naphtalénique. A la suite de KATRITZKY et COATS [36] et de GARRIGOU-LAGRANGE [28] nous situons la vibration $\nu(CH_2) — (CH_3)$ à 920 cm^{-1}.

— CH_2CN.

Nous attribuons les vibrations de déformation δ(C ≡ N) et γ(C ≡ N) à 546 et 370 cm^{-1} respectivement [37].

Les vibrations de la liaison C — C n'ont pas été situées.

— $COCH_3$.

Les vibrations de valence ν(C — C — C) ont déjà été discutées dans la suite E. La bande infrarouge intense à 1 685 cm^{-1} est attribuée à la vibration ν(C = O). Une vibration de déformation δ(C = O) peut être responsable de l'absorption à 585 cm^{-1} [28, 37].

TABLEAU VI

Fréquences des vibrations de déformation des groupements méthyle et éthyle.

Composés	$\delta_s(CH_3)$	$\delta'_s(CH_3)$	$\delta_a(CH_3)$	$\delta_s(CH_2)$	$r(CH_3)$	$r(CH_3)$
$C_{10}H_7CH_3$	1 381 (18)	1 441 (21)	1 456 (12)		1 034 (11)	
$C_{10}H_7COCH_3$	1 356 (116)	1 433 (36)			971 (20)	1 078 (19)
$C_{10}H_7C_2H_5$	1 382 (12)	1 436 (9)	1 453 (27)	1 468 (24)	1 058 (18)	
$C_{10}H_7OC_2H_5$	1 390 (284)	1 446 (59)	1 462 (167)	1 479 (29)	1 057 (21)	1 178 (48)

— CHO.

La bande intense à 1 699 cm^{-1} est attribuée à la vibration de valence $\nu(C = O)$. Pour le benzaldéhyde et un certain nombre de benzaldéhydes substitués en para, une vibration de déformation $\delta(C = O)$ a été située vers 645 cm^{-1} ([28, 27]). Une absorption analogue est observée à 647 cm^{-1} dans le spectre du 1-naphtaldéhyde.

La vibration de déformation $\delta(CH)$ aldéhydique est responsable de l'absorption à 1 395 cm^{-1} ([38, 39]).

2° *Autres substituants.*

— D.

Les vibrations de déformation $\delta(CD)$ et $\gamma(CD)$ sont situées respectivement à 862 et 742 cm^{-1}.

— CD_3.

En accord avec les résultats de Fuson et coll. ([40]) pour les toluènes $C_6H_5CD_3$ et $C_6D_5CD_3$ et de Forel et coll. ([30]) pour l'anisole trideutérié, nous situons une vibration de déformation du groupement CD_3 du trideutériométhyl-1-naphtalène à 1 042 cm^{-1}.

Les vibrations de balancement du groupement CD_3 sont attendues vers 850 cm^{-1} ([40]); aucune absorption ne nous semble pouvoir leur correspondre.

— NO_2.

La présence du groupement NO_2 est responsable des absorptions intenses à 1 527 et 1 339 cm^{-1} attribuées aux vibrations de valence ν_a et ν_s ([28, 41]). En accord avec Garrigou-Lagrange ([28]) et Lebas ([37]), nous pensons pouvoir situer les vibrations de déformation (δ) et de balancement hors du plan (γ) et dans le plan (r) à 862, 791 et 502 cm^{-1} respectivement.

— NH_2.

La vibration de déformation δ_s est située à 1 619 cm^{-1}. Quelques auteurs ([28, 42, 43]) situent une vibration de balancement du groupement NH_2 vers 1 050 cm^{-1} mais seulement une bande très faible est observée à cette position dans le spectre infrarouge de l'amino-1-naphtalène.

Vers 700 cm^{-1}, apparaît une absorption générale qui pourrait correspondre à une vibration de balancement ([28, 44]).

— $C \equiv N$.

Les vibrations de déformation $\delta(C \equiv N)$ et $\gamma(C \equiv N)$ du cyano-1-naphtalène sont situées à 538 et 371 cm^{-1} ([37]).

— COCl.

La bande intense à 883 cm^{-1} est attribuée à la vibration de valence $\nu(C — Cl)$ comme pour les chlorures de benzoyle ([28, 38, 39]).

La vibration de déformation $\delta(C = O)$ doit être responsable de l'absorption à 659 cm^{-1}; cette vibration a d'ailleurs été située à 647 cm^{-1} dans le spectre du chlorure de benzoyle ([37]).

Contrairement à un grand nombre de chlorures de benzoyle pour lesquels on observe, dans la région 1 700-1 800 cm^{-1}, un doublet dû à une résonance de Fermi ([28, 39, 45]), une seule bande, attribuable à la vibration de valence $\nu(C = O)$, apparaît à 1 759 cm^{-1} dans le spectre du chlorure de naphtoyle.

— OH.

La vibration de déformation $\gamma(OH)$ a été située vers 650 cm^{-1} pour le polymère et 300 cm^{-1} pour le monomère ([32, 46]). Pour le phénol, Lebas ([37]) l'attribue à l'absorption à 650 cm^{-1}. Dans le cas de l'hydroxy-1-naphtalène, nous faisons correspondre à cette vibration la bande large vers 565 cm^{-1}.

Quant à la vibration de déformation $\delta(OH)$ nous avons déjà vu qu'elle est responsable de l'une des fréquences observées à 1 234, 1 245 et 1 276 cm^{-1}.

— COOH.

Les deux bandes intenses à 1 690 et 1 734 cm^{-1} sont dues respectivement aux vibrations de valence $\nu(C = O)$ du dimère et du monomère. L'intensité de la bande due au dimère est très supérieure à celle du monomère même en solution diluée. Les absorptions à 923 et 744 cm^{-1} doivent correspondre à deux vibrations de déformation hors du plan du groupement carboxylique dimère ([47]). Signalons que Yoshida ([48]), pour un certain nombre d'acides benzoïques substitués en para, situe aussi une vibration de déformation du groupement carboxylique vers 750 cm^{-1}.

Les vibrations couplées $\nu(C — O)$ et $\delta(OH)$ du groupement carboxyle sont probablement responsables de l'absorption à 1 415 cm^{-1} ([49]).

Quant aux fréquences 1 252 et 1 282 cm^{-1}, il est très difficile de les attribuer car plusieurs vibrations sont attendues dans cette région [suite E, $\delta(OH)$, $\nu(C — O)$, $\nu(C — COOH)$ du dimère carboxylique ([47])], vibrations probablement couplées entre elles ainsi qu'avec le squelette carboné.

Conditions expérimentales.

Le naphtalène en provenance de la maison Eastman Kodak a été purifié par sublimation. Les monodeutério-1 et trideutériométhyl-1 naphtalènes, ont été préparés par M. P. Dizabo, Maître-Assistant à la Faculté des Sciences de Paris. Les autres composés ayant pour origine les maisons Eastman Kodak, British Drug Houses Ltd, Fluka ou K and K Laboratories, ont été étudiés après vérification de leur pureté.

TABLEAU VII

Caractéristiques des spectromètres.

Région spectrale	1 700-1 350 cm^{-1}	1 400-670 cm^{-1}	700-350 cm^{-1}
Spectromètre modèle P.E.	n° 21 (*)	n° 112 (**)	n° 112 (**)
Prisme	CaF_2	NaCl	CsBr
Fente spectrale (en cm^{-1})			
à 1 400 cm^{-1}	2,5	4	
1 000-700 cm^{-1}		3	non calculée
700-350 —			
Erreurs absolues (en cm^{-1})			
à 1 600 cm^{-1}	± 1		
1 400 —	± 1	± 4	
700 —		± 1	± 1
500 —			± 3
350 —			
Gaz d'étalonnage			
1 700-1 400 cm^{-1}	H_2O		
1 200- 750 —		NH_3	
720- 600 —			CO_2
700- 350 —			mélange (camphre-indène-cyclohexanone)
500- 350 —			H_2O
Solvant utilisé	CCl_4	CS_2	Hexane

(*) Simple passage — double faisceau
(**) Double passage — simple faisceau.

Les spectres infrarouges ont été enregistrés entre 350 et 1 750 cm^{-1}. Dans le tableau VII sont portés les caractéristiques des trois spectromètres utilisés, les gaz ayant servi à l'étalonnage ainsi que les solvants employés dans les différentes régions spectrales.

Les fréquences ont été lues en prenant comme référence interne, soit une bande de gaz (région 750-1 750 cm^{-1}), soit une bande du mélange liquide camphre - indène - cyclohexanone (région 350-700 cm^{-1}).

Afin d'obtenir le spectre du naphtalène à l'état gazeux, nous avons utilisé une cellule chauffante de 10 cm de longueur, à la pression atmosphérique, la température étant alors de l'ordre de 180 °C.

Le coefficient d'extinction molaire apparent a été calculé au moyen de la formule

$$\varepsilon = \frac{1}{cl} \log \left(\frac{I_0}{I} \right)_\nu$$

c étant la concentration en moles par litre, l la longueur de la cuve, $(I_0)_\nu$ et $(I)_\nu$ les intensités apparentes à la fréquence ν transmises par le solvant pur et la solution. L'incertitude sur le calcul de ε est de l'ordre de 15 %, mais devient beaucoup plus grande pour les épaulements.

Remerciements.

Nous remercions Mlle Josien, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, de nous avoir fait bénéficier de ses conseils au cours de ce travail. Nous tenons également à remercier Mlle J. M. Lebas pour avoir bien voulu relire ce mémoire, ainsi que M. P. Dizabo qui a préparé les composés deutériés.

Enfin, nous remercions le Commissariat à l'Énergie Atomique dont l'aide matérielle a facilité ce travail.

BIBLIOGRAPHIE

(1) H. Luther. — *Z. Elektrochem.*, 1948, **52**, 210.
(2) T. M. K. Nedungadi. — *Proc. Ind. Acad. Sci.*, 1942, **15**, 376.
(3) H. Luther, G. Brandes, H. Gunzler et B. Hampel. — *Z. Elektrochem.*, 1955, **59**, 101.
(4) H. Luther, V. Feldmann et B. Hampel. — *Z. Elektrochem.*, 1955, **59**, 1008.
(5) A. L. McClellan et G. C. Pimentel. — *J. chem. Phys.*, 1955, **23**, 245.
(6) E. R. Lippincott et E. J. O'reilly Jr. — *J. chem. Phys.*, 1955, **23**, 238.
(7) S. S. Mitra et H. J. Bernstein. — *Canad. J. Chem.*, 1959, **37**, 553.

(8) D. B. Scully et D. H. Whiffen. — *Spectrochim. Acta*, 1960, **16**, 1406.
(9) H. Luther et J. Drewitz. — *Z. Elektrochem.*, 1962, **66**, 546.
(10) N. I. Zhirnov. — *Optics and Spectros.*, 1960, **9**, 385.
(11) G. V. Peregudov. — *Optics and Spectros.*, 1961, **11**, 397.
(12) D. E. Freeman et I. G. Ross. — *Spectrochim. Acta*, 1960, **16**, 1393.
(13) J. R. Sherer. — *J. chem. Phys.*, 1962, **36**, 3308.
(14) J. de Meulenaer, J. M. Gilles et H. Tompa. — Communication au VII^e Congrès de Spectroscopie moléculaire, Budapest, 1963.
(15) L. Pesteil, J. Vergnes et P. Pesteil. — *J. Chim. phys.*, 1963, **60**, 492.
(16) S. C. Wait Jr. et F. E. Shaffer. — *J. Mol. Spectros.*, 1963, **10**, 78.
(17) J. Goubeau, H. Luther, K. Feldmann et G. Brandes. — *Chem. Ber.*, 1953, **86**, 214.
(18) E. W. Schmid. — *Z. Elektrochem.*, 1958, **62**, 1005.
(19) C. A. Coulson et S. Senent. — *J. chem. Soc.*, 1955, p. 1813.
(20) W. B. Person, G. C. Pimentel et O. Schnepp. — *J. chem. Phys.*, 1955, **23**, 230.
(21) T. N. Bolotnikova. — *Optics and Spectros.*, 1959, **7**, 24.
(22) D. E. Freeman. — *J. Mol. Spectros.*, 1961, **6**, 305.
(23) H. Gockel. — *Z. phys. Chem.*, 1935, **29**, 79.
(24) K. W. F. Kohlrausch. — *Z. Phys.*, 1936, **37**, 58.
(25) K. K. Deb. — *Ind. J. Phys.*, 1962, **36**, 557.
(26) N. Claverie, P. Dizabo, C. Garrigou-Lagrange et M.-L. Josien. — *J. Chim. phys.*, 1963, p. 746.
(27) J. M. Lebas. — *Thèse*, Bordeaux, 1958.
(28) C. Garrigou-Lagrange. — *Thèse*, Bordeaux, 1962.
(29) C. Garrigou-Lagrange et M.-L. Josien. — Communication au VII^e Congrès de Spectroscopie moléculaire, Budapest, 1963.
(30) M. T. Forel, C. Garrigou-Lagrange, J. Gemin et M.-L. Josien. — *J. Chim. phys.*, 1963, p. 1042.
(31) R. Mecke et J. Rossmy. — *Z. Elektrochem.*, 1955, **59**, 866.
(32) J. C. Evans. — *Spectrochim. Acta*, 1960, **16**, 1382.
(33) J. H. S. Green. — *J. chem. Soc.*, 1961, 2236.
(34) N. Sheppard. — *Trans. Faraday Soc.*, 1955, **51**, 1465.
(35) M. T. Forel, *Thèse*, Bordeaux, 1962.
(36) A. R. Katritzky et N. A. Coats. — *J. chem. Soc.*, 1959, p. 2062.
(37) J. M. Lebas. — *J. Chim. phys.*, 1962, p. 1072.
(38) N. Claverie. — *Thèse* 3^e *cycle*, Bordeaux, 1960.
(39) C. Garrigou-Lagrange, N. Claverie, J. M. Lebas et M.-L. Josien. — *J. Chim. phys.*, 1961, p. 559.
(40) N. Fuson, C. Garrigou-Lagrange et M. L. Josien. — *Spectrochim. Acta*, 1960, **16**, 106.
(41) A. R. Katritzky et P. Simmons. — *Rec. Trav. chim. Pays-Bas*, 1960, **79**, 361.
(42) S. Califano et R. Moccia. — *Gazz. chim. ital.*, 1957, **87**, 805.
(43) J. C. Evans. — *Spectrochim. Acta*, 1960, **16**, 428.
(44) M. Tsuboi. — *Spectrochim. Acta*, 1960, **16**, 505.
(45) S. Yoshida. — *Chem. and Pharm. Bull.*, 1960, **8**, 450.
(46) M. M. Davies. — *J. chem. Phys.*, 1948, **16**, 274.
(47) D. Hadzi et N. Sheppard. — *Proc. Roy. Soc.*, 1953, **216**, 247.
(48) S. Yoshida. — *Chem. and Pharm. Bull.*, 1960, **8**, 389.
(49) J. Lecomte. — *Handbuch der Physik*, Band XXVI, Licht und Materie II, Springer, Berlin-Göttingen, Heildelberg, 1958.
(50) R. Mecke, W. Bruhn et A. Chafik. — *Ber. Phys. Chemie*, 1963, **67**, 85.

Imprimé avec le périodique *Journal de Chimie Physique*. — Dépôt légal 2^me trimestre 1964. — N° 2392.
IMPRIMERIE DURAND LUISANT-CHARTRES. *Imprimé en France*

(suite)

Depuis cette étude, quelques travaux concernant les attributions du naphtalène et de ses dérivés deutériés ont été publiés. Ainsi, GRAIG et WOLF (51), analysant les spectres d'absorption ultraviolets et de fluorescence du naphtalène cristallisé, retrouvent les mêmes fréquences que l'ensemble des auteurs pour les vibrations Ag; de plus, ils situent comme nous deux vibrations B_{3g} vers 500 et 930 cm^{-1}. Parallèlement, KRAINOV (52) reprend le calcul des fréquences de vibration des naphtalènes $C_{10}H_8$ et $C_{10}D_8$ et des dérivés tétradeutériés en 1-4-5-8 et 2-3-6-7. Ses attributions sont en général en accord avec les nôtres; celles qui en diffèrent ont déjà été proposées par d'autres auteurs et discutées dans l'analyse précédente.

Nous avons en outre examiné le naphtalène, le deutério-1-naphtalène, le 1-naphtol et le 1-naphtylamine à l'état solide en lumière polarisée; nous avons également étudié les deux premiers composés à l'état gazeux. Certains de ces spectres ont déjà été présentés dans le chapitre I (fig. 2, 3, 4, 7); les autres seront donnés dans le chapitre V (fig. 1, 5). Quand ils sont significatifs, les résultats obtenus confirment les attributions proposées pour l'état dissous.

BIBLIOGRAPHIE

51- D.P. CRAIG et H.C. WOLF, J. Chem. Phys., 1964, 40, 2057.

52- E.P. KRAINOV, Optics and Spectros.,1964, 16, 415 (763).

CHAPITRE III

ETUDE PAR SPECTROMETRIE INFRAROUGE DE DERIVES NAPHTALENIQUES DANS LA REGION 350-1750 cm^{-1}

Dérivés monosubstitués en 2

Dérivés disubstitués en 1-2

° ° °

Ann. Chim., t. 10, 1965, p. 5 à 24

MÉMOIRE

Laboratoire de Spectroscopie Infrarouge de la Faculté des Sciences de Bordeaux
(Professeur Marie-Louise Josien)
351, Cours de la Libération, Talence (Gironde)

ÉTUDE PAR SPECTROMÉTRIE INFRAROUGE DE DÉRIVÉS NAPHTALÉNIQUES ENTRE 350 ET 1750 CM^{-1}

DÉRIVÉS MONOSUBSTITUÉS EN 2 ET DISUBSTITUÉS EN 1-2

Par

Nicole LE CALVÉ-CLAVERIE

SOMMAIRE

Les spectres infrarouges d'une vingtaine de dérivés monosubstitués en 2 et disubstitués en 1-2 du naphtalène ont été analysés et comparés à ceux des dérivés monosubstitués en 1 (6). Les spectres Raman de certains de ces composés ont été également discutés (*).

INTRODUCTION

Les fréquences Raman de quelques dérivés naphtaléniques monosubstitués en 2 ont été publiées en 1948 et 1950 par Luther (1) (2) ; *celles des deutério-2 et deutério-1-méthyl-2-naphtalènes l'ont été par Goubeau en 1953* (3).

Les spectres infrarouges du deutério-2-naphtalène à l'état gazeux, à l'état dissous et en lumière polarisée à l'état solide, ont été publiés également en 1955 par Luther (4). *Toutefois cet auteur a attribué uniquement les vibrations de déformation* γ(4 CH), γ(2 CH), γ(1 CH) *et* γ(1 CD). *La même année il a discuté les vibrations propres aux substituants de quelques dérivés disubstitués en 1-2 du naphtalène* (5).

Dans ce mémoire, nous analysons les spectres de vibration d'une vingtaine de dérivés $C_{10}H_7Y$ *(Y en position 2) et d'une dizaine de dérivés* $C_{10}H_6XY$ (X *et* Y *respectivement en position 1 et 2) entre 350 et 1750* cm^{-1}. *Toutefois l'examen des vibrations propres aux substituants* X *et* Y *en est exclu.*

A) **Résultats expérimentaux.** — *Nous avons examiné les spectres infrarouges des composés en solution dans des solvants inertes. Pour certains d'entre eux, nous avons pu également enregistrer les spectres Raman à l'état dissous. En outre, nous avons étudié les deutério-2 et dideutério-1-2-naphtalènes à l'état gazeux et, ainsi que le 2-naphtylamine, en lumière polarisée à l'état cristallin.*

Dans les tableaux I et II sont rassemblées les fréquences infrarouges et Raman que nous avons observées en solution : nous y avons joint les données Raman tirées de la littérature (1) (2) (3) (7). *Pour les quelques composés qui avaient déjà été étudiés, nos valeurs sont en accord avec celles de nos prédécesseurs* (4) (5). *Les fréquences classées dans une même colonne des tableaux I et II correspondent, selon nous, à la même vibration dans les différents composés et constituent une « suite ».*

(*) L'aide matérielle du Commissariat à l'Energie Atomique a facilité ces recherches.

B) **Discussion des résultats.** — *Nous nous référons dans la discussion aux modes de vibration du naphtalène que nous avons présentés dans un article précédent* (6). *Rappelons que pour les dérivés monosubstitués en 1 et en 2 et disubstitués en 1-2 toutes les vibrations sont actives à la fois en infrarouge et en Raman.*

Nous examinerons successivement, pour les deux types de composés, les suites de fréquences correspondant aux vibrations de déformation hors du plan et dans le plan des liaisons CH, *puis aux vibrations du squelette carboné. Les fréquences extrêmes de chaque suite seront rappelées dans le cours de la discussion.*

I. — Dérivés monosubstitués en 2 du naphtalène

1) **Vibrations de déformation CH.** — *Suite 9* (CD_3 : 731 ; NO_2 : 757), *suite 10* (CD_3 : 793 ; OH : 837) et *suite 11* (OCH_3, NH_2 : 836 ; CD_3 : 908). — Ces suites correspondent aux vibrations γ(4 CH), γ(2 CH) et γ(1 CH) qui ont déjà été discutées (4) (8). Nous pensons pouvoir les rapprocher plus particulièrement des vibrations $\gamma_4(B_{1u})$, $\gamma_6(B_{2g})$ et $\gamma_2(A_u)$ du naphtalène.

Notons que la vibration γ(4 CH) du trideutério-méthyl-naphtalène avait été située à 762 cm^{-1} (8). Par analogie avec les autres dérivés monosubstitués en 2, nous préférons lui faire correspondre la bande à 731 cm^{-1}, bien que d'intensité plus faible, et relier la fréquence 762 cm^{-1} à la suite « B » qui sera discutée plus loin.

Suite 12 (I : 883 ; OC_2H_5 : 916). — Des bandes infrarouges de moyenne intensité et des raies Raman assez faibles ont été groupées dans cette suite que nous rapprochons de la vibration $\gamma_8(B_{3g})$ du naphtalène. Dans le cas du deutério-2-naphtalène, l'allure du spectre à l'état gazeux, ainsi que les mesures de dichroïsme confirment bien cette attribution.

Suite 13 (NH_2 : 937 ; COCl, OH : 953), *suite 14* (D : 947 ; COCl, NO_2 : 963) et *suite 15* (D : 960 ; $COCH_2CN$: 978). — Comme pour les dérivés monosubstitués en 1 du naphtalène, nous relions ces fréquences respectivement aux vibrations $\gamma_5(B_{2g})$, $\gamma_3(B_{1u})$, $\gamma_1(A_u)$ ou $\gamma_7(B_{3g})$ du naphtalène.

Suite 16 (Br : 997 ; CN : 1 014). — Par analogie avec les dérivés monosubstitués en 1, nous proposons de former une suite vers 1 000 cm^{-1} qui pourrait être reliée à la vibration $\delta_8(B_{3u})$ du naphtalène. Notons que, lorsqu'elles existent, les absorptions infrarouges qui la constituent sont toujours faibles.

Suite 17 (C_2H_5 : 1 016 ; D : 1 028). — Les fréquences Raman de cette suite sont à rapprocher de la vibration $\delta_2(A_g)$.

Suite 18 (NO_2 : 1 116 ; F : 1 135). — Les fréquences infrarouges et Raman des dérivés monosubstitués en 1, vers 1 130 cm^{-1}, avaient été attribuées à la vibration de type $\delta_5(B_{2u})$ (6). Les résultats obtenus par dichroïsme ou à l'état gazeux pour le deutério-2-naphtalène sont en faveur d'une vibration de type B_{2u}, tandis que le cristal de 2-naphtylamine présente dans cette région un dichroïsme caractéristique d'une vibration de type B_{3u}. Aussi rapprochons-nous la suite 18 des dérivés monosubstitués en 2 de l'une ou l'autre des vibrations $\delta_5(B_{2u})$ ou $\delta_7(B_{3u})$ du naphtalène dont les fréquences sont très proches.

Suite 19 (CD_3, — $OCOCH_3$: 1 140 ; $COCH_2CN$: 1 155). — Constituée principalement de fortes raies Raman, cette suite doit être reliée à la vibration $\delta_1(A_g)$ du naphtalène.

Suite 20 (SH : 1 159 ; NH_2, OH : 1 183). — Ces bandes infrarouges ont généralement une intensité variable. Cependant tous les composés présentent aussi une absorption vers 1 190 cm^{-1} que nous n'avons pas attribuée et qui, dans certains cas, est assez intense. Peut-être conviendrait-il alors de faire figurer cette dernière fréquence dans la suite 20.

Nous rapprochons la suite 20 de la vibration $\delta_3(B_{1g})$ du naphtalène.

Pour certains composés, une absorption apparaît vers 1 150 cm^{-1} qui pourrait être due à une des deux vibrations $\delta_5(B_{2u})$ ou $\delta_7(B_{3u})$ du naphtalène. Dans ces conditions, il faudrait envisager la disparition de la suite 16 vers 1 000 cm^{-1}.

Suite 21 (OH : 1 220 ; CH_3 : 1 252). — La vibration de type $\delta_4(B_{1g})$ semble responsable des absorptions infrarouges d'intensité variable et des faibles raies Raman situées vers 1 235 cm^{-1}.

Suite 22 ($COCH_2CN$: 1 251 ; COCl : 1 272). — Les fréquences infrarouges de moyenne intensité vers 1 265 cm^{-1} constituent la suite 22 que nous rapprochons de la vibration $\delta_6(B_{2u})$ du naphtalène. Dans le cas des deutério-2-naphtalène et 2-naphtylamine, le dichroïsme ainsi que l'allure des spectres à l'état gazeux confirment cette attribution.

L'une des vibrations $\delta_5(B_{2u})$, $\delta_7(B_{3u})$ et $\delta_8(B_{3u})$, ainsi que la vibration $\gamma_1(A_u)$ ou $\gamma_7(B_{3g})$ du naphtalène pourraient correspondre plus particulièrement aux vibrations δ(CY) et γ(CY). Ces vibrations, très sensibles aux substituants, ont été situées uniquement dans le cas du dérivé deutérié. La vibration δ(CD) correspond à l'une des deux bandes à 833 ou 851 cm^{-1} et la vibration γ(CD) à l'absorption à 656 cm^{-1}. Dans le cas du deutério-1-naphtalène, nous avions précédemment situé cette dernière à 742 cm^{-1} (6) en accord avec Luther (4). Toutefois nous ne retrouvons pas cette fréquence dans le spectre du deutério-2-naphtalène à l'état gazeux. En outre, pour les deux composés $C_{10}H_7D$ à l'état solide, une absorption apparaît à 655 cm^{-1}, dont le dichroïsme, dans le cristal du deutério-2-naphtalène, est caractéristique d'une vibration hors du plan de la molécule.

2) **Vibrations du squelette carboné.** — *a*) **Vibrations de déformation C — C hors du plan.** — *Suite 2*

($COCH_3$: 377 ; F : 419) et *suite 3* ($COCH_3$: 439 ; COCl : 470). — Par analogie avec les dérivés monosubstitués en 1 nous relions ces fréquences respectivement aux vibrations $\Gamma_5(B_{2g})$ et $\Gamma_7(B_{3g})$ du naphtalène.

Suite 4 (NO_2 : 465 ; OH : 482). — Vers 470 cm^{-1}, la bande infrarouge très intense qui apparaît dans le spectre de tous les composés étudiés doit être due à la vibration du type $\Gamma_3(B_{1u})$ du naphtalène. En effet, le spectre du deutério-2-naphtalène à l'état gazeux présente bien une bande de type C vers 475 cm^{-1}. Notons que cette absorption est beaucoup plus forte que dans le cas des dérivés monosubstitués en 1 (6).

Suite 8 (vers 780). — Si on admet l'attribution proposée pour les dérivés monosubstitués en 1, la suite 8, reliée à la vibration $\Gamma_6(B_{3g})$ du naphtalène, est attendue vers 780 cm^{-1}. Il semble difficile de constituer une telle suite dans le cas des dérivés substitués en 2 ; nous proposons cependant quelques fréquences (tableau I).

Les suites correspondant aux vibrations $\Gamma_1(A_u)$, $\Gamma_2(A_u)$ et $\Gamma_4(B_{1u})$ n'ont pas été situées.

b) **Vibrations de déformation C — C dans le plan.** — Nous avons déjà vu que, à l'exemple des dérivés benzéniques (9) (10) (11) (12) (13), certaines vibrations des dérivés naphtaléniques monosubstitués en 1 peuvent être couplées avec la vibration de valence ν(CX) mettant en jeu le substituant. Dans le cas des dérivés substitués en 2, ce sont les vibrations de type $\omega_4(A_g)$, $\omega_8(B_{1g})$, $\omega_9(B_{1g})$, $\omega_{12}(B_{2u})$, $\omega_{15}(B_{3u})$, $\omega_{16}(B_{3u})$, $\omega_{17}(B_{3u})$ (fig. 1 de (6)) qui doivent théoriquement se coupler. Effectivement, dans le tableau I, on relève des raies Raman assez intenses dont la fréquence varie d'un composé à l'autre. Les vibrations ν(C — C) du squelette aromatique étant en général intenses en Raman, nous avons été amenée à grouper dans une même colonne des fréquences variables et à faire correspondre à chaque suite ainsi constituée une vibration couplée. En outre, nous avons retrouvé des « suites fixes en position » dues aux vibrations de noyaux peu sensibles à l'action du substituant.

Par comparaison avec le naphtalène et les dérivés monosubstitués en 1, nous proposons de faire correspondre les suites fixes en position aux vibrations suivantes :

Suite 1 (NO_2 : 342 ; $COCH_3$: 360)	$\omega_{13}(B_{2u})$
Suite 5 (OCH_3 : 507 ; OH : 520)	$\omega_5(A_g)$
Suite 6 (OC_2H_5 : 572 ; CHO : 604)	$\omega_9(B_{1g})$
Suite 7 (NO_2 : 596 ; CHO : 626)	$\omega_{12}(B_{2u})$
Suite 23 (I : 1 344 ; OCH_3, NO_2 : 1 367)	$\omega_{14}(B_{3u})$
Suite 24 (COOH : 1 370 ; OC_2H_5 : 1 392)	$\omega_3(A_g)$
Suite 25 (NH_2 : 1 387 ; CD_3, CHO : 1 391)	$\omega_{11}(B_{2u})$
Suite 26 (CH_3 : 1 431 ; OH : 1 452)	$\omega_7(B_{1g})$
Suite 27 (D, Br : 1 452 ; NH_2 : 1 470)	$\omega_2(A_g)$
Suite 28 (I : 1 500 ; OH : 1 515)	$\omega_{15}(B_{3u})$
Suite 29 (D, SH : 1 572 ; OH, OC_2H_5, — $OCOCH_3$: 1 581)	$\omega_1(A_g)$
Suite 30 (I : 1 583 ; NO_2 : 1 607)	$\omega_{10}(B_{2u})$
Suite 31 (OC_2H_5, I : 1 624 ; CD_3 : 1 637)	$\omega_6(B_{1g})$

Notons que le dichroïsme et l'allure des spectres à l'état gazeux des deutério-2-naphtalène et 2-naphtylamine confirment bien ces attributions.

Pour les « suites variables en position » que nous allons analyser maintenant, nous conserverons la notation utilisée pour les monosubstitués en 1 (6).

Suite A (Br : 513 ; CHO : 575). — Nous avons rassemblé dans cette suite des raies Raman intenses non attribuées à la vibration de type $\omega_5(A_g)$, de fréquence voisine. Nous les rapprochons de la vibration $\omega_{17}(B_{3u})$ couplée avec ν(CY).

Suite B (D : 753 ; OCH_3 : 772). — Dans le cas des dérivés monosubstitués en 1, cette suite très variable en fréquence a été attribuée à la vibration $\omega_4(A_g)$, couplée avec la vibration ν(CX) (6). Pour les dérivés monosubstitués en 2, par contre, une suite de raies Raman fixes en position est observée vers 770 cm^{-1}. De même que Gockel (7) et Luther (1), nous la faisons correspondre à cette même vibration remarquant en outre que le schéma proposé par Scherer (14) à partir des calculs n'est pas contraire à cette interprétation.

Suite C (I : 823 ; — $OCOCH_3$: 922). — Des bandes infrarouges assez fortes et des raies Raman constituent cette suite que nous relions à la vibration $\omega_{16}(B_{3u})$ couplée avec la vibration ν(CY). Notons que ces fréquences sont plus élevées que celles des dérivés monosubstitués en 1 (6).

La représentation de cette vibration donnée par Scherer (14) n'est pas en faveur d'un couplage avec la vibration de valence ν(CX) ou ν(CY). Notons cependant que nous sommes en désaccord avec cet auteur quant à la fréquence de la vibration $\omega_{16}(B_{3u})$ pour le naphtalène lui-même (6).

Suite D (I : 935 ; COOH : 1 134). — Comme pour les dérivés monosubstitués en 1, de fortes absorptions infrarouges ont été groupées dans cette suite qui doit être due à la vibration $\omega_8(B_{1g})$ couplée avec ν(CY).

Suite E (I : 1 059 ; $COCH_2CN$: 1 316). — Cette suite doit correspondre plus particulièrement à la vibration ν(CY) couplée avec les vibrations de noyaux ω_4, ω_{17}, ω_{16}, ω_8. Les fréquences sont analogues à celles de la suite E des dérivés monosubstitués en 1 (6). Comme pour ces derniers composés nous sommes conduite à envisager dans certains cas un couplage mettant en jeu plusieurs vibrations du substituant comme les deux vibrations de valence ν(C — O — C) ou ν(C — C — C). C'est ainsi qu'avec les substituants OCH_3, OC_2H_5, $COCH_3$, COOH, deux fréquences sont relevées.

La vibration ν(CD) du deutério-2-naphtalène, pratiquement pure, est située à 2 279 cm^{-1}.

B) **Discussion des résultats.** — *Nous nous référons dans la discussion aux modes de vibration du naphtalène que nous avons présentés dans un article précédent* (6). *Rappelons que pour les dérivés monosubstitués en 1 et en 2 et disubstitués en 1-2 toutes les vibrations sont actives à la fois en infrarouge et en Raman.*

Nous examinerons successivement, pour les deux types de composés, les suites de fréquences correspondant aux vibrations de déformation hors du plan et dans le plan des liaisons CH, *puis aux vibrations du squelette carboné. Les fréquences extrêmes de chaque suite seront rappelées dans le cours de la discussion.*

I. — Dérivés monosubstitués en 2 du naphtalène

1) **Vibrations de déformation CH.** — *Suite 9* (CD_3 : 731 ; NO_2 : 757), *suite 10* (CD_3 : 793 ; OH : 837) et *suite 11* (OCH_3, NH_2 : 836 ; CD_3 : 908). — Ces suites correspondent aux vibrations γ(4 CH), γ(2 CH) et γ(1 CH) qui ont déjà été discutées (4) (8). Nous pensons pouvoir les rapprocher plus particulièrement des vibrations $\gamma_4(B_{1u})$, $\gamma_6(B_{2g})$ et $\gamma_2(A_u)$ du naphtalène.

Notons que la vibration γ(4 CH) du trideutériométhyl-naphtalène avait été située à 762 cm^{-1} (8). Par analogie avec les autres dérivés monosubstitués en 2, nous préférons lui faire correspondre la bande à 731 cm^{-1}, bien que d'intensité plus faible, et relier la fréquence 762 cm^{-1} à la suite « B » qui sera discutée plus loin.

Suite 12 (I : 883 ; OC_2H_5 : 916). — Des bandes infrarouges de moyenne intensité et des raies Raman assez faibles ont été groupées dans cette suite que nous rapprochons de la vibration $\gamma_8(B_{3g})$ du naphtalène. Dans le cas du deutério-2-naphtalène, l'allure du spectre à l'état gazeux, ainsi que les mesures de dichroïsme confirment bien cette attribution.

Suite 13 (NH_2 : 937 ; COCl, OH : 953), *suite 14* (D : 947 ; COCl, NO_2 : 963) et *suite 15* (D : 960 ; $COCH_2CN$: 978). — Comme pour les dérivés monosubstitués en 1 du naphtalène, nous relions ces fréquences respectivement aux vibrations $\gamma_5(B_{2g})$, $\gamma_3(B_{1u})$, $\gamma_1(A_u)$ ou $\gamma_7(B_{3g})$ du naphtalène.

Suite 16 (Br : 997 ; CN : 1 014). — Par analogie avec les dérivés monosubstitués en 1, nous proposons de former une suite vers 1 000 cm^{-1} qui pourrait être reliée à la vibration $\delta_8(B_{3u})$ du naphtalène. Notons que, lorsqu'elles existent, les absorptions infrarouges qui la constituent sont toujours faibles.

Suite 17 (C_2H_5 : 1 016 ; D : 1 028). — Les fréquences Raman de cette suite sont à rapprocher de la vibration $\delta_2(A_g)$.

Suite 18 (NO_2 : 1 116 ; F : 1 135). — Les fréquences infrarouges et Raman des dérivés monosubstitués en 1, vers 1 130 cm^{-1}, avaient été attribuées à la vibration de type $\delta_5(B_{2u})$ (6). Les résultats obtenus par dichroïsme ou à l'état gazeux pour le deutério-2-naphtalène sont en faveur d'une vibration de type B_{2u}, tandis que le cristal de 2-naphtylamine présente dans cette région un dichroïsme caractéristique d'une vibration de type B_{3u}. Aussi rapprochons-nous la suite 18 des dérivés monosubstitués en 2 de l'une ou l'autre des vibrations $\delta_5(B_{2u})$ ou $\delta_7(B_{3u})$ du naphtalène dont les fréquences sont très proches.

Suite 19 (CD_3, — $OCOCH_3$: 1 140 ; $COCH_2CN$: 1 155). — Constituée principalement de fortes raies Raman, cette suite doit être reliée à la vibration $\delta_1(A_g)$ du naphtalène.

Suite 20 (SH : 1 159 ; NH_2, OH : 1 183). — Ces bandes infrarouges ont généralement une intensité variable. Cependant tous les composés présentent aussi une absorption vers 1 190 cm^{-1} que nous n'avons pas attribuée et qui, dans certains cas, est assez intense. Peut-être conviendrait-il alors de faire figurer cette dernière fréquence dans la suite 20.

Nous rapprochons la suite 20 de la vibration $\delta_3(B_{1g})$ du naphtalène.

Pour certains composés, une absorption apparaît vers 1 150 cm^{-1} qui pourrait être due à une des deux vibrations $\delta_5(B_{2u})$ ou $\delta_7(B_{3u})$ du naphtalène. Dans ces conditions, il faudrait envisager la disparition de la suite 16 vers 1 000 cm^{-1}.

Suite 21 (OH : 1 220 ; CH_3 : 1 252). — La vibration de type $\delta_4(B_{1g})$ semble responsable des absorptions infrarouges d'intensité variable et des faibles raies Raman situées vers 1 235 cm^{-1}.

Suite 22 ($COCH_2CN$: 1 251 ; COCl : 1 272). — Les fréquences infrarouges de moyenne intensité vers 1 265 cm^{-1} constituent la suite 22 que nous rapprochons de la vibration $\delta_6(B_{2u})$ du naphtalène. Dans le cas des deutério-2-naphtalène et 2-naphtylamine, le dichroïsme ainsi que l'allure des spectres à l'état gazeux confirment cette attribution.

L'une des vibrations $\delta_5(B_{2u})$, $\delta_7(B_{3u})$ et $\delta_8(B_{3u})$, ainsi que la vibration $\gamma_1(A_u)$ ou $\gamma_7(B_{3g})$ du naphtalène pourraient correspondre plus particulièrement aux vibrations δ(CY) et γ(CY). Ces vibrations, très sensibles aux substituants, ont été situées uniquement dans le cas du dérivé deutérié. La vibration δ(CD) correspond à l'une des deux bandes à 833 ou 851 cm^{-1} et la vibration γ(CD) à l'absorption à 656 cm^{-1}. Dans le cas du deutério-1-naphtalène, nous avions précédemment situé cette dernière à 742 cm^{-1} (6) en accord avec Luther (4). Toutefois nous ne retrouvons pas cette fréquence dans le spectre du deutério-2-naphtalène à l'état gazeux. En outre, pour les deux composés $C_{10}H_7D$ à l'état solide, une absorption apparaît à 655 cm^{-1}, dont le dichroïsme, dans le cristal du deutério-2-naphtalène, est caractéristique d'une vibration hors du plan de la molécule.

2) **Vibrations du squelette carboné.** — *a*) **Vibrations de déformation C — C hors du plan.** — *Suite 2*

($COCH_3$: 377 ; F : 419) et *suite 3* ($COCH_3$: 439 ; COCl : 470). — Par analogie avec les dérivés monosubstitués en 1 nous relions ces fréquences respectivement aux vibrations $\Gamma_5(B_{2g})$ et $\Gamma_7(B_{3g})$ du naphtalène.

Suite 4 (NO_2 : 465 ; OH : 482). — Vers 470 cm^{-1}, la bande infrarouge très intense qui apparaît dans le spectre de tous les composés étudiés doit être due à la vibration du type $\Gamma_3(B_{1u})$ du naphtalène. En effet, le spectre du deutério-2-naphtalène à l'état gazeux présente bien une bande de type C vers 475 cm^{-1}. Notons que cette absorption est beaucoup plus forte que dans le cas des dérivés monosubstitués en 1 (6).

Suite 8 (vers 780). — Si on admet l'attribution proposée pour les dérivés monosubstitués en 1, la suite 8, reliée à la vibration $\Gamma_6(B_{3g})$ du naphtalène, est attendue vers 780 cm^{-1}. Il semble difficile de constituer une telle suite dans le cas des dérivés substitués en 2 ; nous proposons cependant quelques fréquences (tableau I).

Les suites correspondant aux vibrations $\Gamma_1(A_u)$, $\Gamma_2(A_u)$ et $\Gamma_4(B_{1u})$ n'ont pas été situées.

b) **Vibrations de déformation C — C dans le plan.** — Nous avons déjà vu que, à l'exemple des dérivés benzéniques (9) (10) (11) (12) (13), certaines vibrations des dérivés naphtaléniques monosubstitués en 1 peuvent être couplées avec la vibration de valence ν(CX) mettant en jeu le substituant. Dans le cas des dérivés substitués en 2, ce sont les vibrations de type $\omega_4(A_g)$, $\omega_8(B_{1g})$, $\omega_9(B_{1g})$, $\omega_{12}(B_{2u})$, $\omega_{15}(B_{3u})$, $\omega_{16}(B_{3u})$, $\omega_{17}(B_{3u})$ (fig. 1 de (6)) qui doivent théoriquement se coupler. Effectivement, dans le tableau I, on relève des raies Raman assez intenses dont la fréquence varie d'un composé à l'autre. Les vibrations ν(C — C) du squelette aromatique étant en général intenses en Raman, nous avons été amenée à grouper dans une même colonne des fréquences variables et à faire correspondre à chaque suite ainsi constituée une vibration couplée. En outre, nous avons retrouvé des « suites fixes en position » dues aux vibrations de noyaux peu sensibles à l'action du substituant.

Par comparaison avec le naphtalène et les dérivés monosubstitués en 1, nous proposons de faire correspondre les suites fixes en position aux vibrations suivantes :

Suite 1 (NO_2 : 342 ; $COCH_3$: 360)	$\omega_{13}(B_{2u})$
Suite 5 (OCH_3 : 507 ; OH : 520)	$\omega_5(A_g)$
Suite 6 (OC_2H_5 : 572 ; CHO : 604)	$\omega_9(B_{1g})$
Suite 7 (NO_2 : 596 ; CHO : 626)	$\omega_{12}(B_{2u})$
Suite 23 (I : 1 344 ; OCH_3, NO_2 : 1 367)	$\omega_{14}(B_{3u})$
Suite 24 (COOH : 1 370 ; OC_2H_5 : 1 392)	$\omega_3(A_g)$
Suite 25 (NH_2 : 1 387 ; CD_3, CHO : 1 391)	$\omega_{11}(B_{2u})$
Suite 26 (CH_3 : 1 431 ; OH : 1 452)	$\omega_7(B_{1g})$
Suite 27 (D, Br : 1 452 ; NH_2 : 1 470)	$\omega_2(A_g)$
Suite 28 (I : 1 500 ; OH : 1 515)	$\omega_{15}(B_{3u})$
Suite 29 (D, SH : 1 572 ; OH, OC_2H_5, — $OCOCH_3$: 1 581)	$\omega_1(A_g)$
Suite 30 (I : 1 583 ; NO_2 : 1 607)	$\omega_{10}(B_{2u})$
Suite 31 (OC_2H_5, I : 1 624 ; CD_3 : 1 637)	$\omega_6(B_{1g})$

Notons que le dichroïsme et l'allure des spectres à l'état gazeux des deutério-2-naphtalène et 2-naphtylamine confirment bien ces attributions.

Pour les « suites variables en position » que nous allons analyser maintenant, nous conserverons la notation utilisée pour les monosubstitués en 1 (6).

Suite A (Br : 513 ; CHO : 575). — Nous avons rassemblé dans cette suite des raies Raman intenses non attribuées à la vibration de type $\omega_5(A_g)$, de fréquence voisine. Nous les rapprochons de la vibration $\omega_{17}(B_{3u})$ couplée avec ν(CY).

Suite B (D : 753 ; OCH_3 : 772). — Dans le cas des dérivés monosubstitués en 1, cette suite très variable en fréquence a été attribuée à la vibration $\omega_4(A_g)$, couplée avec la vibration ν(CX) (6). Pour les dérivés monosubstitués en 2, par contre, une suite de raies Raman fixes en position est observée vers 770 cm^{-1}. De même que Gockel (7) et Luther (1), nous la faisons correspondre à cette même vibration remarquant en outre que le schéma proposé par Scherer (14) à partir des calculs n'est pas contraire à cette interprétation.

Suite C (I : 823 ; — $OCOCH_3$: 922). — Des bandes infrarouges assez fortes et des raies Raman constituent cette suite que nous relions à la vibration $\omega_{16}(B_{3u})$ couplée avec la vibration ν(CY). Notons que ces fréquences sont plus élevées que celles des dérivés monosubstitués en 1 (6).

La représentation de cette vibration donnée par Scherer (14) n'est pas en faveur d'un couplage avec la vibration de valence ν(CX) ou ν(CY). Notons cependant que nous sommes en désaccord avec cet auteur quant à la fréquence de la vibration $\omega_{16}(B_{3u})$ pour le naphtalène lui-même (6).

Suite D (I : 935 ; COOH : 1 134). — Comme pour les dérivés monosubstitués en 1, de fortes absorptions infrarouges ont été groupées dans cette suite qui doit être due à la vibration $\omega_8(B_{1g})$ couplée avec ν(CY).

Suite E (I : 1 059 ; $COCH_2CN$: 1 316). — Cette suite doit correspondre plus particulièrement à la vibration ν(CY) couplée avec les vibrations de noyaux ω_4, ω_{17}, ω_{16}, ω_8. Les fréquences sont analogues à celles de la suite E des dérivés monosubstitués en 1 (6). Comme pour ces derniers composés nous sommes conduite à envisager dans certains cas un couplage mettant en jeu plusieurs vibrations du substituant comme les deux vibrations de valence ν(C — O — C) ou ν(C — C — C). C'est ainsi qu'avec les substituants OCH_3, OC_2H_5, $COCH_3$, COOH, deux fréquences sont relevées.

La vibration ν(CD) du deutério-2-naphtalène, pratiquement pure, est située à 2 279 cm^{-1}.

II. — Dérivés disubstitués en 1-2 du naphtalène

1) **Vibrations de déformation CH.** — *Suite 9* (CH_3, CH_3 : 737 ; D, CH_3 : 783), *suite 10* (CD_3, CD_3 : 793 ; D, D : 830). — Les absorptions infrarouges, très intenses, qui forment ces deux suites ont déjà été attribuées aux vibrations γ(4 CH) et γ(2 CH) respectivement (8). Ici encore nous les rapprochons des vibrations $\gamma_4(B_{1u})$ et $\gamma_6(B_{2g})$ du naphtalène.

Suite 11 (CD_3, CH_3 : 843 ; CD_3, CD_3 : 866). — Comme pour les dérivés naphtaléniques monosubstitués en 1, nous avons placé dans cette suite des fréquences infrarouges et des raies Raman que nous attribuons à la vibration déduite du type $\gamma_2(A_u)$ du naphtalène. La bande correspondante du dideutério-1-2-naphtalène présente bien le dichroïsme attendu pour une vibration hors du plan.

Suite 13 (Cl, OH : 939 ; NO_2, CH_3 : 947) et *suite 14* (Cl, OH : 950 ; D, D : 962). — Les vibrations proches de celles notées $\gamma_5(B_{2g})$ et $\gamma_3(B_{1u})$ pour le naphtalène doivent donner lieu respectivement aux suites 13 et 14.

Il existe une autre vibration de déformation hors du plan γ(CH) correspondant à l'une des deux vibrations $\gamma_1(A_u)$ ou $\gamma_7(B_{3g})$ du naphtalène. Par analogie avec les dérivés monosubstitués on l'attendrait vers 970 cm^{-1}. Toutefois nous n'avons pu la mettre en évidence car une seule suite apparaît dans cette région que nous sommes conduite à attribuer à une autre vibration (voir *suite D*).

Quant à la vibration $\gamma_8(B_{3g})$ qui, pour les dérivés monosubstitués, donnait lieu à la suite 12 vers 900 cm^{-1}, nous la rapprochons dans les dérivés disubstitués, ainsi que $\gamma_1(A_u)$ ou $\gamma_7(B_{3g})$, des vibrations γ(CX) et γ(CY). Dans le dideutério-1-2-naphtalène nous avons situé ces deux vibrations à 614 et 682 cm^{-1}. Pour le deutério-1-méthyl-2-naphtalène, nous attribuons la bande à 689 cm^{-1} à la vibration γ(CD).

Suite 17 (D, CH_3 : 1 016 ; Br, CH_3 : 1 031). — Nous faisons correspondre cette suite à la vibration $\delta_2(A_g)$ du naphtalène. Notons que malgré l'absence de symétrie des dérivés disubstitués en 1-2, comme pour les dérivés monosubstitués du naphtalène, cette vibration donne lieu à des raies Raman très intenses.

Suite 19 (D, D ; Cl, OH : 1 133 ; D, CH_3 : 1 147). — Nous avons groupé dans la suite 19 les raies Raman assez intenses qui apparaissent vers 1 140 cm^{-1} pour la plupart des composés ; cette position pourrait nous amener à lui faire correspondre la vibration $\delta_1(A_g)$ du naphtalène (6). Cependant le spectre Raman du dideutério-1-2-naphtalène ne présente aucune raie à cette position et le dichroïsme de la bande infrarouge dans le cristal suggérerait de la faire correspondre à la vibration $\delta_5(B_{2u})$ du naphtalène. Comme aucune suite n'apparaît vers 1 125 cm^{-1} où l'on attend cette dernière vibration (6), nous proposons d'attribuer la suite 19 à l'une ou l'autre des deux vibrations de type $\delta_1(A_g)$ ou $\delta_5(B_{2u})$ suivant les composés.

Suite 20 (Cl, OH : 1 153 ; Cl, Cl : 1 172). — La vibration de type $\delta_3(B_{1g})$ doit donner lieu à cette suite.

Suite 21 (D, CH_3 : 1 245 ; CD_3, CH_3 : 1 264) et *suite 22* (D, D : 1 260 ; Cl, Cl : 1 275). — Les deux vibrations $\delta_4(B_{1g})$ et $\delta_6(B_{2u})$ du naphtalène sont probablement responsables des suites vers 1 250 et 1 270 cm^{-1}. Le dichroïsme de la bande à 1 260 cm^{-1} du dideutério-1-2-naphtalène correspond bien à cette attribution.

On pourrait penser que les vibrations $\delta_8(B_{3u})$ et $\delta_5(B_{2u})$ ou $\delta_1(A_g)$ du naphtalène donnent lieu aux vibrations de déformation δ(CX) et δ(CY). Dans ces conditions, il faudrait observer une suite supplémentaire vers 1 160 cm^{-1} correspondant à la vibration $\delta_7(B_{3u})$. Cependant une telle suite n'a pu être constituée avec les composés que nous possédons.

Dans le spectre du dideutério-1-2-naphtalène nous les situons à 853 et 886 cm^{-1} ; pour le deutério-1-méthyl-2-naphtalène, nous plaçons la vibration δ(CD) à 827 cm^{-1}.

2) **Vibrations du squelette carboné.** — *a*) **Vibrations de déformation C — C hors du plan.** — *Suite 2* (D, D : 371 ; CH_3, CH_3 : 414), *suite 3* (Cl, Cl : 413 ; D, D : 447) et *suite 4* (NO_2, CH_3 : 445 ; Br, CH_3 ; Cl, Cl : 482). — Par comparaison avec les dérivés monosubstitués (6) nous relions ces trois suites respectivement aux vibrations $\Gamma_5(B_{2g})$, $\Gamma_7(B_{3g})$ et $\Gamma_3(B_{1u})$ du naphtalène. Notons que le spectre infrarouge du dideutério-1-2-naphtalène à l'état gazeux présente bien une allure de bande PQR, type (C) pour l'absorption située vers 455 cm^{-1} *(suite 4)*.

Nous n'attribuons pas les vibrations dérivées des types $\Gamma_1(A_u)$, $\Gamma_2(A_u)$, $\Gamma_4(B_{1u})$ et $\Gamma_6(B_{3g})$ du naphtalène, cette dernière donnant lieu à la suite 8 des dérivés monosubstitués.

b) **Vibrations de déformation C — C dans le plan.** — On voit, d'après les schémas de vibration (6), que celles notées $\omega_4(A_g)$, $\omega_8(B_{1g})$, $\omega_9(B_{1g})$, $\omega_{12}(B_{2u})$, $\omega_{16}(B_{3u})$ et $\omega_{17}(B_{3u})$ peuvent théoriquement être couplées avec les vibrations ν(CX) et ν(CY) des substituants en position 1 et 2. Nous examinerons tout d'abord les suites fixes en position puis discuterons plus en détail les suites variables.

Suite 1 (Br, CH_3 : 347 ; D, CH_3 : 358). — Cette suite reliée à la vibration $\omega_{13}(B_{2u})$ est formée de bandes infrarouges assez faibles et parfois de raies Raman.

Suite 5 (D, D : 508 ; Br, CH_3 : 530). — Malgré l'absence de symétrie des composés étudiés, la vibration $\omega_5(A_g)$ du naphtalène donne toujours lieu à des raies Raman intenses vers 515 cm^{-1}. Ces fréquences constituent la suite 5.

La vibration $\omega_9(B_{1g})$ du naphtalène était reliée à la suite 6 dans le cas des dérivés monosubstitués. Pour les dérivés disubstitués en 1-2, il ne nous semble pas possible de constituer une suite vers 590 cm^{-1}.

Suite 7 (D, CH_3 : 614 ; CH_3, CH_3 : 636). — Nous attribuons les absorptions infrarouges assez intenses vers 620 cm^{-1} à la vibration de type $\omega_{12}(B_{2u})$ pour le naphtalène.

De la même manière que pour les dérivés monosubstitués du naphtalène, nous attribuons ainsi les vibrations du cycle dans la région 1 350-1 650 cm^{-1} :

Suite 23 (NO_2, CH_3 : 1 346 ; CH_3, CH_3 : 1 361) .	$\omega_{14}(B_{3u})$
Suite 24 (NO_2, CH_3 : 1 361 ; CD_3, CD_3 : 1 381) .	$\omega_3(A_g)$
Suite 25 (Br, CH_3 : 1 371 ; CD_3, CD_3 : 1 405) . .	$\omega_{11}(B_{2u})$
Suite 26 (NO_2 ; CH_3 : 1 422 ; Cl, OH : 1 433) . .	$\omega_7(B_{1g})$
Suite 27 (Cl, Cl : 1 453 ; CH_3, CH_3 : 1 477) . .	$\omega_2(A_g)$
Suite 28 (Cl, Cl : 1 502 ; Cl, OH : 1 513) . . .	$\omega_{15}(B_{3u})$
Suite 29 (Br, CH_3 : 1 557 ; Cl, OH : 1 575) . .	$\omega_1(A_g)$
Suite 30 (D, D : 1 586 ; CD_3, CD_3 : 1 622) . . .	$\omega_{10}(B_{2u})$
Suite 31 (CH_3, CH_3 : 1 620 ; NO_2, CH_3 : 1 637) .	$\omega_6(B_{1g})$

Le dichroïsme du cristal de dideutério-1-2-naphtalène vérifie dans l'ensemble ces attributions.

Les « suites variables » sont plus difficiles à attribuer que pour les dérivés monosubstitués à cause du petit nombre de spectres Raman que nous avons analysés. Cependant nous avons tenté de constituer quelques suites et avons repris la même notation que dans le cas des dérivés monosubstitués.

Suite A (Cl, Cl : 536 ; NO_2, CH_3 : 581). — Dans les spectres Raman apparaît une raie assez intense, à une fréquence voisine de celle attribuée à la suite 5 ($\omega_5(A_g)$). Par analogie avec les dérivés monosubstitués, nous pensons pouvoir la rapprocher de la vibration $\omega_{17}(B_{3u})$ couplée avec les vibrations ν(CX) et ν(CY).

Suite B_1 (Br, CH_3 : 644 ; D, CH_3 : 754) et *suite B_2* (CD_3, CD_3 : 731 ; NO_2, CH_3 : 778). — Dans la région 630-780 cm^{-1} apparaissent des absorptions infrarouges parfois intenses, ainsi que dans certains cas des raies Raman dont les fréquences sont analogues à celles des suites « B » des composés $C_{10}H_7X$ et $C_{10}H_7Y$ correspondants (X et Y étant toujours les substituants respectivement en position 1 et 2). Ceci nous a amené à constituer deux suites de fréquences appelées, par comparaison, « B_1 » et « B_2 », la première groupant les raies Raman les plus intenses, la seconde des bandes infrarouges assez fortes pour la majorité des composés (tableau II).

Cette analogie entre les dérivés monosubstitués et disubstitués permet de penser que les suites « B_1 » et « B_2 » sont influencées plus particulièrement par les vibrations ν(CX) et ν(CY) respectivement. Lors de l'étude de dérivés benzéniques disubstitués en ortho C_6H_4XY, Brigodiot et Lebas (11), observent un phénomène semblable pour les suites *d* et *d'* dont les fréquences sont très proches de celles des suites *d* des composés C_6H_5X et C_6H_5Y.

Par ailleurs, les deux vibrations de noyau de type $\omega_4(A_g)$ et $\omega_{16}(B_{3u})$ participent, nous semble-t-il, aux vibrations couplées « B_1 » et « B_2 ». En effet la suite B correspondante des dérivés monosubstitués a pu être reliée à la vibration ω_4 (Ag), la vibration $\omega_{16}(B_{3u})$ donnant lieu à une suite C vers 850 cm^{-1} que nous n'avons pas retrouvée dans les dérivés disubstitués en 1-2.

Suite D (Br, CH_3 : 822 ; CD_3, CD_3 : 997). — La vibration de type $\omega_8(B_{1g})$ couplée avec ν(CX) ou ν(CY) a été située vers 1 000 cm^{-1} pour les composés $C_{10}H_7X$ et $C_{10}H_7Y$. Cette vibration doit théoriquement être également sensible au substituant pour les dérivés disubstitués $C_{10}H_6XY$. Dans les spectres Raman que nous possédons, une raie d'intensité moyenne apparaît à fréquence légèrement inférieure.

Suite « E_1 » (Br, CH_3 : 966 ; CD_3, CH_3 : 1 188) et *suite « E_2 »* (Cl, Cl : 1 133 ; Cl, OH : 1 254). — Si l'on admet une analogie entre les suites « E » et « *e* » des dérivés naphtaléniques et benzéniques (11) (12), on doit observer pour les dérivés disubstitués en 1-2 du naphtalène deux suites « E_1 » et « E_2 » : dans la première les fréquences dépendraient surtout du substituant X, dans l'autre du substituant Y. C'est bien ce que l'on observe (tableau II). Lorsque X et Y sont identiques, les fréquences « E_1 » et « E_2 » se situent, de part et d'autre des fréquences « E » des dérivés monosubstitués en 1 et en 2 correspondants. Ceci a déjà été remarqué par Brigodiot et Lebas (11) dans le cas des dérivés orthodisubstitués du benzène.

Pour les dideutério-1-2 et deutério-1-méthyl-2-naphtalènes, les fréquences voisines de 2 000 cm^{-1} indiquées dans les suites « E » correspondent aux vibrations ν(CD) pratiquement pures.

CONDITIONS EXPÉRIMENTALES

A l'exception des deutério et trideutério-méthylnaphtalènes, préparés par P. Dizabo, Maître-Assistant, Laboratoire de Spectrochimie moléculaire de la Faculté des Sciences de Paris (15), les autres composés proviennent des maisons « Eastman Kodak », « British Drug Houses Ltd », « Fluka » ou « K and K ». Ils ont été étudiés après vérification de leur pureté.

Les conditions d'enregistrement des spectres infrarouges des composés à l'état dissous ont déjà été publiées (6). Les spectres des gaz et des cristaux ont été

enregistrés au moyen du spectromètre à réseau PE 421 entre 1 750 et 650 cm^{-1}. L'appareil Infracord PE 137 (*) muni d'un prisme de bromure de potassium nous a permis d'enregistrer les spectres des monodeutério et dideutério-1-2-naphtalènes à l'état gazeux entre 800 et 450 cm^{-1}. Une cellule chauffante de 10 cm de longueur a permis l'étude des gaz à une température voisine de 180° C. Pour l'étude des solides en lumière polarisée, les composés étaient recristallisés lentement sur un banc chauffant Kofler entre deux faces de sel de façon à obtenir une zone assez importante de cristaux ayant la même orientation. Nous avons admis que les deutério-2 et dideutério-1-2-naphtalènes cristallisent comme le naphtalène lui-même. Aussi la comparaison des spectres que nous avons obtenus avec ceux publiés par Pimentel et coll. pour le naphtalène (16) (17) montre que la cristallisation s'était effectuée suivant le plan (*ab*) (notation de Pimentel (16) (17)). La structure cristalline du 2-naphtylamine a été donnée par Kitaigorodskii (18).

Le spectromètre Raman Cary 81 utilisé est celui du laboratoire de Spectrochimie Moléculaire de la Faculté des Sciences de Paris ; il est équipé d'un enregistreur photoélectrique ; la raie excitatrice est la raie 4 358 Å du mercure, le filtre, une solution contenant 1,75 g de violet d'éthyle et 125 cm^3 d'ortho-nitrotoluène dans 3 litres d'alcool isopropylique. La largeur de fente spectrale était environ 5 cm^{-1}. Les raies ont été lues par rapport à la raie excitatrice avec une précision de $\pm$ 3 cm^{-1}. Les composés ont été examinés en solution saturée dans des solvants inertes, sulfure de carbone et tétrachloréthylène.

Remerciements

Nous remercions vivement Mlle Garrigou-Lagrange pour l'aide et les conseils qu'elle nous a prodigués au cours de ce travail. Nous remercions également Mlle Josien, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, M. Lascombe et Mlle Lebas qui nous ont fait bénéficier de leurs conseils, ainsi que M. Dizabo qui a préparé les composés deutériés.

BIBLIOGRAPHIE

1. H. LUTHER. — *Z. Elektrochem.*, 1948, **52**, 210.
2. H. LUTHER et C. REICHEL. — *Z. Physik Chem.*, 1950, **195**, 103.
3. J. GOUBEAU, H. LUTHER, K. FELDMANN et G. BRANDES. — *Chem. Ber.*, 1953, **86**, 214.
4. H. LUTHER, G. BRANDES, H. GUNZLER et B. HAMPEL. — *Z. Elektrochem.*, 1955, **59**, 1012.
5. H. LUTHER et H. GUNZLER. — *Z. Naturf.*, 1955, **10**, 445.
6. N. CLAVERIE et C. GARRIGOU-LAGRANGE. — *J. Chim. Phys.*, 1964, 889.
7. H. GOCKEL. — *Z. Phys. Chem.*, 1935, **29**, 79.
8. N. CLAVERIE, P. DIZABO, C. GARRIGOU-LAGRANGE et M. L. JOSIEN. — *J. Chim. Phys.*, 1963, 746.
9. J. M. LEBAS. — *Thèse Bordeaux*, 1958.
10. J. M. LEBAS. — *J. Chim. Phys.*, 1962, 1072.
11. M. BRIGODIOT et J. M. LEBAS. — *Sous presse.*
12. C. GARRIGOU-LAGRANGE. — *Thèse Bordeaux*, 1962.
13. C. GARRIGOU-LAGRANGE et M. L. JOSIEN. — Communication au Congrès de Spectroscopie Moléculaire, Budapest, juillet 1963.
14. J. R. SCHERER. — *J. Chem. Phys.*, 1962, **36**, 3308.
15. P. DIZABO. — Travaux non publiés.
16. W. B. PERSON, G. C. PIMENTEL et O. SCHNEPP. — *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 230.
17. G. C. PIMENTEL, A. L. MCCLELLAN, W. B. PERSON et O. SCHNEPP. — *J. Chem. Phys.*, 1955, **23**, 234.
18. A. I. KITAIGORODSKII. — *Izvest. Akad. Nauk. SSSR*, 1947, **6**, 561.

(*) Nous remercions M. le Professeur Hagenmuller qui a accepté de mettre cet appareil à notre disposition.

TABLEAU I (pages 7 à 16).

Composés $C_{10}H_7Y$ (Y étant en position 2).

Fréquences infrarouges et Raman entre 350 et 1 750 cm^{-1}.

Les fréquences ont été classées par valeurs numériques croissantes. Les nombres en italique correspondent aux fréquences répétées soit parce qu'elles sont attribuées simultanément à deux suites, soit parce qu'elles appartiennent à une suite dont la position ne correspond pas avec l'ordre croissant des fréquences. En caractères gras sont indiquées les fréquences attribuées à des vibrations propres aux substituants.

α : fréquences infrarouges observées à l'état dissous accompagnées du coefficient d'extinction molaire apparent.

α' : fréquences infrarouges observées à l'état solide (Y = OH, $COCH_2CN$, COOH, NH_2, NO_2, — $OCOCH_3$) ou en solution saturée (Y = NO_2).

β : fréquences Raman que nous avons observées ou tirées de la référence mentionnée.

F : forte ; *m* : moyenne ; *f* : faible ; *ff* : très faible ; *e* : épaulement.

TABLEAU II (pages 17 à 20).

Composés $C_{10}H_6XY$ (X en position 1 ; Y en position 2).

Fréquences infrarouges et Raman entre 350 et 1 750 cm^{-1}.

α : fréquences infrarouges observées à l'état dissous accompagnées du coefficient d'extinction molaire apparent.

α' : fréquences infrarouges observées à l'état solide.

β : fréquences Raman que nous avons observées ou tirées de la référence mentionnée.

F : forte ; *m* : moyenne ; *f* : faible ; *ff* : très faible ; *e* : épaulement.

TABLEAU I

Y			1		2		3	4	
D	α		357*(m)*	~ 364*(e)*	397*(m)*		451*(f)*	475(F)	499*(f)*
	α′								
(3)	β				389(2)		449(2)		
NH_2	α							469(F)	
	α′					423*(f)*	459*(e)*	470(F)	
	β								
OH	α								
	α′					425*(f)* 443*(m)*	468*(m)*	482(F)	
(1)	β		350(1)		391(2)	411(1) 428(2)	466(3)		
OC_2H_5	α						441*(f)*	472(F)	
	α′								
	β	310*(e)* 324*(m)*			402*(m)*	438*(f)*	465*(m)*		
OCH_3	α		~ 345*(f)*			433*(m)*		472(F)	
	α′								
	β	313*(e)*	345*(f)*	384*(e)*	403*(m)*	437*(m)*		472*(ff)*	
C_2H_5	α								
	α′								
(1)	β				397(3)		460(3)		
CH_3	α			394*(f)*	405*(m)*			473(F)	
	α′								
(1)	β		349(1)		403(1)		454(4)		
CD_3	α				391*(m)*			472(F)	491*(m)*
	α′								
	β								
CHO	α		~ 347*(f)*		389*(m)*	414*(f)* 427*(f)*	467*(e)*	474(F)	496*(f)*
	α′								
	β								
F	α				419(F)		458(F)	472(F)	
	α′								
	β				422*(m)*		460*(m)*	~ 482*(e)*	
SH	α			370*(e)* 393*(e)*	405*(m)*			470(F)	~ 503*(f)*
	α′			364*(f)* 369*(f)*	398*(m)*		468*(m)*	477(F)	~ 504*(e)*
(7)	β		348(0,5)						
Cl	α		354*(f)*		409*(m)*			471(F)	501*(f)*
	α′								
(1)	β		355(3)		415(2)				
Br	α							471(F)	499*(f)*
	α′								
(1)	β				409(1)				
I	α				389*(m)*			469(F)	~ 473*(e)*
	α′			386*(m)*	392*(m)*	~ 424*(f)*	467*(m)*	476(F)	~ 497*(f)*
	β								
$COCH_3$	α		360*(m)*					475(F)	
	α′								
(1)	β				377(2)		439(0)		
$COCH_2CN$	α								
	α′			**365***(m)* 385*(f)*	419*(m)*		~ 453*(e)*	474(F)	501*(f)*
	β								
COOH	α								
	α′				389*(m)*	397*(e)*		474(F)	486*(m)*
	β								
COCl	α		356*(m)*		386*(f)*	**424***(m)* 435*(e)*	~ 470*(e)*	477(F)	~ 496*(e)*
	α′								
	β′								
CN	α		352*(m)*	**370***(f)*	405*(f)*	432*(f)*	449*(m)*	473(F)	
	α′								
(7)	β				396(0)				
NO_2	α								
	α′		342*(f)*	372*(f)*				465(F)	**489***(m)* 502*(f)*
	β								
$-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$	α					424*(f)*	437*(m)*	472(F)	488*(m)*
	α′			363*(f)*	403*(m)*		477(F)	474*(m)*	485(F) 492*(e)*
	β								

TABLEAU I *(suite)*

Y		5		A		6	7			
D	α	512*(f)*		~ 559*(f)*	582*(m)*	594*(m)*	617*(m)*	**656***(m)*	718*(f)*	741(58)
	α′									
(3)	β	509(10)		555(0)				699(1)		
NH_2	α						619*(m)*	635*(m)*	**~ 713(26)**	
	α′	521*(f)*	531*(f)*				619*(m)*	635*(m)*		
	β									
OH	α							716(38)		
	α′	520*(m)*		*574(m)*	**574***(m)*		620*(m)*	637*(f)*		
(1)	β	527(4)		*573(2)*	**573(2)**					
OC_2H_5	α	521*(m)*		~ 557*(f)*			620*(m)*	640*(f)*	693(8)	717(33)
	α′									
	β	518(F)		555*(f)*		572*(e)*	620*(f)*	642*(f)*	718*(f)*	
OCH_3	α	507*(m)*		543*(f)*		590*(f)*	619*(m)*	642*(m)*	699(55)	
	α′									
	β	512(F)				578*(f)*	628*(e)*	646*(f)*	700*(f)*	
C_2H_5	α									
	α′									
(1)	β	517(5)		556(1)			614(0)			
CH_3	α	518*(f)*		570*(f)*		603*(f)*	620*(m)*	689(4)	703(3)	
	α′									
(1)	β	521(5)		573(2)			624(2)			
CD_3	α	518*(f)*		572*(f)*			613*(m)*			
	α′									
	β									
CHO	α	515*(f)*	538*(f)*	575*(m)*		604*(m)*	626*(m)*	652*(f)*	~ 695(4)	737*(e)*
	α′									
	β									
F	α	520*(m)*	526*(e)*	564*(f)*			617*(m)*	627*(e)*		711(52)
	α′									
	β	523*(m)*		557*(f)*		578*(f)*	620*(e)*	630*(f)*	665*(ff)*	708*(f)*
SH	α	517*(f)*				602*(m)*	624*(m)*			
	α′									
(7)	β	518(2)		566(0,5) ?						
Cl	α	515*(f)*					622*(m)*	640*(m)*		
	α′									
(1)	β	516(4)		533(4)		601*(m)*				
Br	α	*513(f)*		*513(f)*	540*(f)* 560*(f)*	578*(m)*	618*(m)*	627*(e)*		
	α′									
(1)	β	*519(4)*		*519(4)*				626*(e)*		
I	α				566*(m)*		618*(m)*	637*(f)*		
	α′	514*(f)*			564*(m)*		618*(m)*			
	β									
$COCH_3$	α			554*(m)*	**578***(m)*		618*(m)*	653*(f)*	665*(m)*	
	α′									
(1)	β	515(3)		563(1)		588(1)				
$COCH_2CN$	α						598*(m)*	611*(f)*	629*(f)*	643*(f)*
	α′	517*(f)*		562*(f)*		576*(f)*				
	β									
COOH	α									
	α′	517*(f)*		551*(m)*	**598***(m)*	*598(m)*	*598(m)*	632*(f)*	706(12)	732(48)
	β′	512(F)			**578***(m)*					
COCl	α	518*(f)*				590*(m)*	611*(m)*	633*(m)*	686(29)	
	α′									
	β	514(F)		577*(e)*		587*(f)*	610*(f)*	634*(f)*	685*(ff)*	
CN	α		**543***(m)*	562*(m)*	~ 571*(e)*		618*(m)*	640*(m)*	690(3)	
	α′									
(7)	β	512(0)								
NO_2	α									
	α′	516*(f)*	528*(f)*						724(5)	
	β					*596(m)*	*596(m)*	630*(f)*		
$-O-C-CH_3$	α	519*(f)*				593*(m)*	622*(m)*	650*(m)*		
‖	α′	524*(m)*				596*(m)*	614*(m)*	623*(m)*	653*(m)*	
O	β									

TABLEAU I *(suite)*

Y		9		B		8			10	
D	α	***753(296)***		***753(296)***	766(17)	783(10)	808(68)		823(123)	**833(39)**
	α′									
	β			751(8)	765(1)	782(2)				
NH_2	α	741(247)		767(22)		785(46)			806(189)	
	α′									
	β									
OH	α	744(216)	755*(e)*				802(85)	808(78)	837(226)	
	α′									
	β			769(5)				822(1)		
OC_2H_5	α	743(323)	757(13)				801(35)	808(90)	824(167)	
	α′									
	β	749*(e)*		770(F)			805*(f)*			
OCH_3	α	744(280)	748*(e)*				803*(e)*		808(130)	
	α′									
	β		765*(e)*	772(F)			807*(e)*		807*(e)*	
C_2H_5	α	743(145)		762(25)		777(27)	784*(e)*	796(18)	817(223)	
	α′									
	β			769(7)				797(0)		833(0)
CH_3	α	738(190)		764(25)					809(290)	
	α′									
	β			772(7)(0,13)						
CD_3	α	731(84)		762(100)		783*(e)*			793(270)	~ 822(10)
	α′									
	β									
CHO	α	743(200)	**754(115)**	768*(e)*		774(47)	808*(e)*	813*(e)*	820(190)	
	α′									
	β									
F	α	745(230)	755*(e)*						806(220)	827(12)
	α′									
	β			768(F)					805*(f)*	
SH	α	739(130)	759(26)	766*(e)*					808(175)	
	α′									
	β			768(3)		792(00)				
Cl	α	742(238)	758(37)	768(9)					808(338)	
	α′									
	β			769(5)						
Br	α	741(165)	756(41)	767(12)		782(14)			807(265)	*833(139)*
	α′									
	β			762(5)						*825(1)*
I	α	738(210)	757(83)	765(18)					807(330)	*823(122)*
	α′									
	β									
$COCH_3$	α	746(267)		765(11)		786(9)	813(102)		823(190)	
	α′									
	β			769(4)					824(1)	
$COCH_2CN$	α	745(F)	~ 752*(e)*	770*(f)*			808*(m)*		822(F)	
	α′	742(F)							824(F)	
	β									
COOH	α	755(120)		762(150)	**783(338)**				826(107)	
	α′									
	β				779*(f)*		806*(e)*			
COCl	α	751(215)		767(97)	**774(135)**	*774(135)*			808(278)	819*(e)*
	α′									
	β			769(F)						
CN	α	746(233)		763*(e)*		782(~ 9)	800(30)		815(233)	838*(e)*
	α′									
	β									
NO_2	α	757(239)	**764(285)**	*764(285)*			**800(203)**		816(171)	**864(116)**
	α′									
	β									
$-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$	α	753(144)		764(42)					808(174)	
	α′									
	β									

TABLEAU I *(suite)*

Y		11			C	12		13	14	
D	α	*862(77)*	**851(48)**	*862(77)*	881(32)	904(68)		939(25)	947(25)	
	α′									
	β				887(1)			940(0)		
NH_2	α	836(265)	865(66)			~ 897(20)		937(22)	950(45)	956*(e)*
	α′									
	β									
OH	α	846(111)	864(17)		870(41)	902(57)	942(18)	953*(e)*	961(57)	
	α′									
	β				885(2)	924(0)				
OC_2H_5	α	841(183)	863(20)	869(18)	884(15)	916(11)	**930(32)**	942(25)	956(27)	
	α′									
	β	842*(e)*		866*(f)*	883*(f)*		**930***(e)*	940*(m)*		
OCH_3	α	836(450)	846(41)	864(17)	871(17)	900(48)		942(25)	954(46)	
	α′									
	β	837*(f)*		863*(m)*	872*(e)*				954*(f)*	
C_2H_5	α	*852(142)*				887(71)		944(32)	958(23)	
	α′									
	β				875(1)			947(2)		
CH_3	α	848(105)			886(36)			947(15)	957(23)	
	α′									
	β		866(1)			913(1)		946(1)(0,5)		
CD_3	α	*908(105)*	**867(28)**	*908(105)*				945(36)	958(18)	
	α′									
	α									
CHO	α	*857(130)*			882(30)	894(42)	906(20) 915(21)	951(22)	961(14)	
	α′									
	β									
F	α	*850(330)*			872(120)	908*(e)*		941(13)	954(33)	
	α′									
	β	850*(ff)*			873*(f)*	901*(f)*	920*(e)*	943*(f)*		
SH	α	847(89)			881(29)	914(14)	**925(13)**	*944(40)*	955(25)	**975***(e)*
	α′									
	β									
Cl	α	851(357)			881(100)	894*(e)*		*943(87)*	956(29)	
	α′									
	β		863(3)					*949(2)*		
Br	α	850(120)			*833(139)*	881(64)		*940(85)*	956(23)	
	α′									
	β		865(1)		*825(1)*	890(0)		*936(0)*		
I	α	850(145)			*823(122)*	883(67)	*935(115)*	945(16)	956(26)	
	α′									
	β′									
$COCH_3$	α	858(175)			*912(29)*	892(53)	*912(29)*	940(66)	949(38)	**960(32)**
	α′									
	β					891(0)		936(1)		
$COCH_2CN$	α	856(F)		*902(e)*	918*(m)*	*902(e)*	931*(f)*	952*(m)*	959*(m)*	
	α′	861(F)	879*(f)*	*894(m)*	922(F)	*894(m)*			960*(m)*	974*(e)*
	β									
COOH	α	864(120)			*914(103)*	*914(103)*	**934(78)**		952(100)	
	α′									
	β				*910(f)*	*910(f)*				
COCl	α	863(72)	**899(123)**		*921(91)*	907(60)	*921(91)*	953(22)	963(36)	
	α′									
	β	862*(ff)*				907*(ff)*		956*(ff)*		
CN	α	860(134)	883*(e)*		897(100)		925*(e)* 936*(e)*	950(22)	956(21)	
	α′									
	β									
NO_2	α	*864(116)*			*906(128)*	892(64)	*906(128)*	952(31)	963(18)	
	α′									
	β									
$-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$	α	887(112)	864(30)		922(67)			943(25)	954(44)	**964(110)**
	α′									
	β									

TABLEAU I *(suite)*

Y		15		16	17		D
D	α	960(20)	976*(e)*	1 012(27)	1 028(7)		1 061(19)
	α′						
	β				1 030(7)		
NH_2	α			*1 018(42)*	*1 018(42)*	**~ 1 097(15)**	
	α′						
	β						
OH	α				1 018(19)	1 038(4)	1 120(91)
	α′						
	β				1 015(2)	1 063(1)	1 119(0)
OC_2H_5	α	967(80)			1 021(32)	**1 050(160)**	1 120(156)
	α′						
	β	*962(f)*			1 020(F)	**1 043***(e)* 1 070*(f)*	1 116*(m)*
OCH_3	α				1 021(65)	**1 037(210)**	1 122(113)
	α′						
	β				1 021*(m)*	1 067*(ff)*	1 121*(f)*
C_2H_5	α	974(6)			1 016(20)		1 054(15)
	α′						
	β	977(1)			1 017(4)		1 057(2)
CH_3	α			1 003(11)	1 021(13)	**1 037(13)**	
	α′						
	β				1 018(4)		1 070(2)
CD_3	α				1 015(26)	**1 041(15) 1 050(13)**	1 074(5)
	α′						
	β						
CHO	α	970(16)	978(9)	1 002(15)	1 023(20)		*1 119(120)*
	α′						
	β						
F	α	965(85)		999(6)	1 019(15)	~ 1 052(2) ~ 1 105*(e)*	1 115(90)
	α′						
	β	*965(f)*			1 018(F)	1 053*(f)* 1 085*(ff)*	1 111*(f)*
SH	α			1 007*(e)*	1 022(11)	*1 084(43)*	*944(40)*
	α′						
	β					*1 087(2)*	
Cl	α	977(6)		1 011(10)	1 022(6)	1 061(6) *1 076(153)*	*943(87)*
	α′						
	β				1 017(2)		*949(2)*
Br	α	972(5)		997(7)	1 021(4)	1 050*(e)* *1 062(83)*	*940(85)*
	α′						
	β				1 014(1)	*1 063(0,5)*	*936(0)*
I	α		988(8)	~ 1 010*(e)*	1 020(9)	1 051(20)	*935(115)*
	α′						
	β						
$COCH_3$	α	977(20)			1 019(31)	**1 068(12)**	*1 130(92) 1 193(170)*
	α′						
	β				1 018(3)	**1 070(1)** 1 108(3)	
$COCH_2CN$	α			1 006*(f)*	1 029*(m)*	~ 1 046*(f)*	1 126*(m)*
	α′	*978(f)*	*986(f)*	1 006*(m)*	1 017*(m)*	1 024*(e)* 1 037*(f)*	1 126*(m)*
	β						
COOH	α	965*(e)*			1 020(28)	1 073(28) 1 086(21) 1 099(27)	*1 134(96)*
	α′						
	β			996*(f)*	1 026*(m)*	1 086*(f)*	*1 135(ff)*
COCl	α	974(83)	988*(e)*		1 021(20)	1 082(3)	*1 123(195)*
	α′						
	β				1 022*(m)*		*1 124(m)*
CN	α	963(21)	973*(e)* 978*(e)*	1 014*(e)*	1 022(13)	1 071(3) 1 085(3)	
	α′						
	β				1 026(0,5*b*)		
NO_2	α			1 010(7)	1 021(15)		*1 083(103)*
	α′						
	β						
$-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$	α	*964(110)*		*1 012(128)*		**1 046(27)**	*1 012(128)*
	α′						
	β						

TABLEAU I *(suite)*

Y				18		19		20	
D	α			I 130(26)		I 141(11)			I 193(11)
	α′								
	β					I 150(1)			
NH_2	α			I 126(51)		I 145(51)	I 135(37)	I 183(84)	I 217*(e)*
	α′								
	β								
OH	α			I 137*(e)*		I 144(80)	**I 168(224)**	I 183*(e)*	I 199(71) I 207(66)
	α′								
	β							I 177(1)	
OC_2H_5	α			I 127*(e)*		I 142(32)	I 159(46)	I 173*(e)*	**I 183(298)**
	α′								
	β					I 141*(f)*			**I 181***(m)*
OCH_3	α			I 128*(e)*		I 143(29)		I 166*(e)*	**I 174(232)** I 196(57) I 209*(e)*
	α′								
	β					I 144*(f)*			**I 172***(m)*
C_2H_5	α	**I 064***(e)*		I 125(22)		I 143(13)	I 155(10)	I 170(10)	I 206(8)
	α′								
	β			I 128(2)				I 168(4)	
CH_3	α	I 082(3)		I 124(13)		I 143(11)	I 155(9)	I 173(11)	I 198(6) I 211(6)
	α′								
	β					I 145(1)		I 170(1)	
CD_3	α	I 101(5)		I 126(21)		I 140(14)	I 153(9)	I 177(8)	I 187(8) I 212(11)
	α′								
	β								
CHO	α			*I 119(120)*		I 144*(e)*	I 156(52)	I 169(120)	I 197*(e)* I 207(26)
	α′								
	β								
F	α			I 135(26)		I 145(32)	I 156*(e)*	I 161(105)	I 207*(e)* I 216(160)
	α′								
	β					I 147*(m)*		I 160*(m)*	I 216*(f)*
SH	α			I 136(40)		I 145(18)		I 159(15)	I 193(13) I 204(13) I 227(e)
	α′								
	β	I 116(0,5)						I 156(0)	
Cl	α			I 132(54)		I 144(28)			I 193(32) I 206(12) I 225(e)
	α′								
	β					I 150(0)			
Br	α	I 103(2)	I 122*(e)*	I 131(38)		I 143(18)	I 153*(e)*		I 191(19) I 199*(e)* I 210(4) I 225*(e)*
	α′								
	β								
I	α	*I 059(34)*	I 115*(e)*	I 133(54)		I 144(18)	I 157*(e)*	I 164(9)	I 190(15) I 200(10) I 207*(e)*
	α′								
	β								
$COCH_3$	α			*I 130(92)*		I 153(23)		I 162*(e)*	*I 193(170)* I 200*(e)* I 220*(e)*
	α′								
	β					I 152(1)			
$COCH_2CN$	α			I 131*(e)*		I 155*(m)*		I 172*(m)*	I 184*(m)*
	α′			I 147*(e)*		I 154*(m)*	I 158*(m)*		I 190(F)
	β								
COOH	α			I 126*(e)*	*I 134(96)*	I 153(70)			*I 200(130)* **I 236(230)** **I 292(320)**
	α′								
	β			~ I 115*(ff)*	*I 135(ff)*				**I 302***(ff)*
COCl	α			*I 123(195)*		I 149*(e)*		I 162*(e)*	*I 167(195)* I 208*(e)* I 213(35) I 233(10)
	α′								
	β			*I 124(m)*				*I 164(m)*	*I 164(m)* I 212*(f)*
CN	α	I 123*(e)*		I 128(13)		I 147(13)	I 157*(e)*	I 162(26)	I 183(e) I 194(7) I 210(10)
	α′								
	β								
NO_2	α	I 100(4)		I 116(27)		I 143(18)	I 152(25)		I 190*(e)* I 202(23)
	α′								
	β								
$-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$	α	~ I 068*(e)*		I 123(76)		I 140*(e)*		*I 158(311)*	
	α′								
	β								

TABLEAU I *(suite)*

Y		E	21		22	
D	α	2 279	1 235(9)		1 267(24)	1 325(2) 1 346(8) 1 354(10)
	α′					
	β					
NH_2	α	*1 287(158)*	1 223(93)		1 264(46)	*1 287(148)* 1 319(5) 1 335(6) 1 351(10)
	α′					
	β					
OH	α	*1 268(91)*	1 220(72)		1 260(83)	*1 268(91)* 1 275(69) 1 287(37) 1 339(11)
	α′					
	β					
OC_2H_5	α	1 217(344) 1 257(275)			1 267(174)	1 292(27) 1 343(24)
	α′					
	β	1 218*(f)*			1 270*(f)*	1 291*(f)* 1 345*(e)*
OCH_3	α	1 218(340) 1 260(360)	~ 1231*(e)*		1 268*(e)*	1 323(7) 1 343(15) 1 358(51)
	α′					
	β	1 221*(ff)* 1 265*(f)*				1 345*(e)* 1 361*(e)*
C_2H_5	α		1 240(8)			1 270(22) 1 315*(e)* 1 320(14)
	α′					
	β		1 237(1)		1 257(1)	1 288(2) 1 327(2)
CH_3	α	1 231(6)	1 252(5)		1 274(15)	1 280(14) 1 320(3) 1 333(3) 1 349(6)
	α′					
	β		1 243(1)		1 264(1)	1 330(1)
CD_3	α		1 248(7)		1 270(15)	1 340(3)
	α′					
	β					
CHO	α	1 217(28)	1 237(14)		1 260(56)	1 272(37) 1 323(5) 1 338(8)
	α′					
	β					
F	α	*1 246(250) ou 1 216(160)*	*1 246(250)*		1 263(44)	1 279*(e)* 1 333(10) 1 345(10)
	α′					
	β	*1 250(f) 1 216(f)*	*1 250(f)*			1 324*(e)*
SH	α	*1 084(43)*	1 236(11)		1 268(19)	1 344*(e)*
	α′					
	β	*1 087(2)*				
Cl	α	*1 076(153)*	1 234(17)	1 261(15)	1 267(16)	1 315(4)
	α′					
	β					
Br	α	*1 062(83)*	1 233(11)	1 256*(e)*	1 266(17)	
	α′					
	β	*1 063(0,5)*				
I	α	*1 059(34)*	1 232(11)	1 243*(e)*	1 266(27)	1 276*(e)*
	α′					
	β					
$COCH_3$	α	*1 193(170) ou 1 228(107) 1 279(250)*	*1 228(107)*	1 248(27)	1 263*(e)*	1 270*(e)* *1 279(250)* 1 348*(e)* **1 360(168)**
	α′					
	β	*1 224(2)*	*1 224(2)*		1 259(2)	
$COCH_2CN$	α	1 213*(m)* *1 316(F)*	1 231*(m)*		1 251*(f)*	1 277*(e)* 1 285*(m)* *1 316(F)*
	α′	1 214(F) *1 324(F)*	1 238*(m)*		1 255*(m)*	1 280*(m)* 1 301*(e)* *1 324(F)*
	β					
COOH	α	*1 236(230) 1 292(320)*	*1 236(230)*		1 258(71)	1 284*(e)* *1 292(320)*
	α′					
	β	*1 302(ff)*				1 280*(ff)* *1 302(ff)* 1 340*(f)*
COCl	α	*1 167(195)*	1 249(27)	1 257(31)	1 272(38)	1 285*(e)*
	α′					
	β	*1 164(m)*		1 262*(ff)*		
CN	α	1 220(7)	1 235(10)	1 255(7)	1 270(26)	1 287(7) 1 342(5) 1 351(9)
	α′					
	β					
NO_2	α	*1 083(103)*	1 235(26)		1 266(28)	1 290(9) 1 334*(e)* **1 346(535)** 1 351*(e)*
	α′					
	β					
$-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$	α	*1 158(311)* 1 202(1 302)	1 245(62)		1 266(35)	
	α′					
	β					

TABLEAU I *(suite).*

Y		23					24		25		26
D	α	1 364(13)	~ 1 370*(e)*				1 380(2)		~ 1 399(1)	1 415(2)	1 432(4)
	α′										
	β						1 376(20)				1 439(1)
NH_2	α	1 365(31)					1 377*(e)*		1 387(49)	~ 1 422(5) 1 437(5)	1 451(33)
	α′										
	β										
OH	α	1 366(71)	1 378(48)				1 386(74)		1 393*(e)*	1 425(7)	1 452(58)
	α′										
	β						1 386(7)				
OC_2H_5	α	1 357(46)	1 368(36)				*1 392(172)*	**1 392(172)**	*1 392(172)*		*1 443(52)*
	α′										
	β		1 368*(m)*				*1 391(FF)*	**1 391(FF)**	*1 391(FF)*		*1 441(F)*
OCH_3	α	1 367(30)					1 391(100)		1 396(70)	1 400*(e)* 1 431*(e)*	*1 440(83)*
	α′										
	β						1 382(F)				*1 432(m)*
C_2H_5	α	1 366(12)					1 376(13)	**1 382***(e)*	1 391*(e)*		*1 442(e)*
	α′										
	β						1 381(9*b*)				*1 438(4b)*
CH_3	α	1 357(10)		1 360*(e)*	1 372(7)		1 379(8)	**1 384(11)**	1 391(5)	1 410(5)	1 431(16)
	α′										
	β						1 383(8)				
CD_3	α	1 352(21)	1 368(8)				1 381(6)		1 401(2)		1 435(7)
	α′										
	β										
CHO	α	1 347(83)	1 351*(e)*	1 370(19)	1 378*(e)*	**1 384(18)**	*1 384(18)*	1 396*(e)*	1 401(12)		1 441(25)
	α′										
	β										
F	α	1 356(30)		1 366(42)	1 381(20)		1 389(10)		1 400(7)	1 415(4) 1 423(6)	1 442(20)
	α′										
	β		1 367*(e)*				1 382(F)				1 444*(m)*
SH	α	1 347(19)	1 365(15)				1 380(6)			~ 1 426*(e)*	1 434(5)
	α′										
	β						1 380(10)				1 432(0,5)
Cl	α	1 348(29)		1 356*(e)*	1 366(14)	1 382(4)	1 389(3)				1 437(7)
	α′										
	β						1 386(10)				1 433(4)
Br	α	1 346(32)	1 363(18)				1 381(3)			~ 1 429(4)	1 435(6)
	α′										
	β						1 379(6)				
I	α	1 344(63)	1 360(34)				1 378(9)			1 418(4)	1 432*(e)*
	α′										
	β										
$COCH_3$	α	*1 360(168)*	1 370*(e)*				1 383(31)		1 389(30)	1 403*(e)* **1 429(37)**	1 437*(e)*
	α′										
	β						1 385(9)			**1 431(2)**	*1 431(2)*
$COCH_2CN$	α	1 354*(m)*		1 360*(m)*	1 370*(m)*		1 390*(m)*		1 402*(f)*	1 410*(e)* 1 415*(f)*	1 437*(f)*
	α′	1 356(F)			1 370*(m)*		1 391*(m)*		1 396*(m)*		1 436*(f)*
	β										
COOH	α	1 361(93)					1 370*(m)*		1 389(54)	**1 416(235)**	1 438(76)
	α′										
	β		~ 1 379*(ff)*				~ 1 369*(ff)*			~ **1 409***(e)*	~ 1 440*(ff)*
COCl	α	1 354(60)	1 368(38)				1 386(27)		1 393(19)	1 415*(e)*	1 436(13)
	α′										
	β		1 370*(e)*				1 392(FF)				1 435*(m)*
CN	α	1 361(18)	1 370(24)				1 384(16)		1 394*(e)*	1 404(2)	1 435(6)
	α′										
	β						1 388(3)				
NO_2	α	1 367(54)					*1 391(30)*		*1 391(30)*		1 441(55)
	α′										
	β										
$-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$	α	1 359*(e)*	**1 368(226)**				1 383*(e)*			**1 430(24)**	1 440(28)
	α′										
	β										

TABLEAU I *(suite)*

Y					27			28			29
D	α				1 452(6)	~ 1 455*(e)*	1 475(2)	1 503(44)			
	α′										1 572(10)
	β				1 454(6)						
NH_2	α				1 470(48)	1 479(28)		1 514(203)			1 576(27)
	α′										
	β										
OH	α	1 455*(e)*			1 469(80)	1 474*(e)*	1 484(20)	1 515(139)	1 522(87)		1 581(52)
	α′										1 579(3)
	β				1 473(4)						
OC_2H_5	α	**1 443(52)**	**1 467(263)**		*1 467(263)*	**1 481(34)**	1 486(25) 1 505*(e)*	1 514(159)			1 581(38)
	α′										1 581(F)
	β	**1 441(F)**	**1 466(F)**		*1 466(F)*	**1 480***(e)*		1 510*(f)*			
OCH_3	α	**1 440(83)**	1 444*(e)*	**1 454(57)**	1 465*(e)*	**1 473(142)**	1 479*(e)* 1 508*(e)*	1 513(140)	1 521*(e)*		1 576(21)
	α′										1 575*(m)*
	β	**1 432***(m)*			1 464*(m)*						
C_2H_5	α	**1 442***(e)*	**1 454(28)**	**1 461(32)**				1 508(39)			
	α′										1 576(5)
	β	**1 438(4*b*)**			1 468(5)						
CH_3	α	**1 447(11)**	**1 456(12)**					1 509(47)			
	α′										1 577(5)
	β				1 468(5)						
CD_3	α	1 446(2,5)						1 508(64)			
	α′										
	β										
CHO	α				1 464(58)	1 473*(e)*		1 511(12)			1 581(22)
	α′										
	β										
F	α	1 449(10)			1 466(133)	1 470*(e)*	1 486(19) 1 502(29)	1 514(245)	1 535*(f)* 1 580*(e)*		1 587(58)
	α′							~ 1 515*(f)*			1 581*(m)*
	β				1 466*(m)*						
SH	α,	1 449*(e)*			1 456(12)	1 461(9) 1 479(8)		1 503(115)			1 572(13)
	α										1 566(1)
	β				1 462(1)						
Cl	α	1 452*(e)*			1 455(28)	1 461*(e)* 1 484(13)		1 504(110)	1 508*(e)*		1 581(33)
	α′										1 570(7)
	β				1 458(3)						
Br	α				1 452(31)	1 460*(e)* 1 477(10)		1 502(140)			
	α′										1 574(3)
	β				1 444(3)						
I	α	1 441*(e)*	1 450*(e)*		1 455(51)	1 472(21)		1 500(103)			1 561(10)
	α′										
	β										
$COCH_3$	α	1 456*(e)*			1 468(106)			1 510(8)			1 579(15)
	α′										1 586(2)
	β				1 465(4)						
$COCH_2CN$	α		**1 469***(m)*		*1 469(m)*						
	α′	1 457*(e)*	**1 468***(m)*		*1 468(m)*			1 504*(f)*	1 535*(f)*		1 581*(m)*
	β										
COOH	α	1 456*(e)*	1 469*(e)*					1 512*(m)*	1 562*(e)*		1 578*(m)*
	α′				1 477(F)			1 517*(m)*	~ 1 535*(e)*		1 568*(e)*
	β				1 474*(f)*			1 508(14)			1 575(13)
COCl	α	1 448*(e)*	1 461*(e)*		1 468(37)			1 505*(e)*	1 531*(ff)*		1 577*(m)*
	α′										
	β				1 467*(m)*			1 503(25)	1 513(12)		
CN	α	1 451(3)	1 464*(e)*		1 469(8)						
	α′										
	β							1 504(246)	**1 543(267)**	**1 530(286)**	
NO_2	α				1 456(22)						
	α′										
	β										
$-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$	α	**1 465(51)**			*1 465(51)*			1 513(140)			1 581(17)
	α′										
	β										

TABLEAU I *(suite et fin)*

Y			30		31	
D	α		1 589(33)		1 627(12)	1 687(3,5) 1 697(3,5) 1 715(2) 1 731(2,5)
	α′					
	β				1 621(0)	
NH_2	α		1 600(50)	**1 616(126)**	1 633(360)	1 703*(e)* 1 731(6) 1 744(5)
	α′					
	β					
OH	α		1 603(135)		1 632(187)	1 637*(e)*
	α′					
	β					
OC_2H_5	α		1 602(194)		1 624(304)	1 687(7) 1 702(6) 1 731(3) 1 752(3)
	α′					
	β				1 631(F)	
OCH_3	α	1 588(30)	1 603(132)		1 633(247)	1 646*(e)* 1 670(7) 1 684*(e)* 1 700(6) 1 731(3) 1 752(3,5)
	α′					
	β				1 622*(m)*	
C_2H_5	α		1 601(28)		1 632(15)	1 670(3) 1 685(3) 1 702(3) 1 725*(e)* 1 737(4) 1 761(5)
	α′					
	β				1 634(2)	
CH_3	α		1 600(27)		1 629(11)	1 640(11) 1 681(3) 1 698(5) 1 703(3) 1 732(4) 1 757(5)
	α′					
	β					
CD_3	α		1 601(33)		1 637(29)	1 655(3) 1 669(3) 1 689(4) 1 706(4) 1 743(6)
	α′					
	β					
CHO	α		1 599(46)		1 630(100)	~ 1 660*(e)* **1 701(715)** 1 708*(e)*
	α′					
	β					
F	α		1 605(143)		1 633(148)	1 643*(e)* 1 656(14) 1 670(12) 1 687(4) 1 699(4) 1 723(5) 1 748(6)
	α′					
	β		~ 1 605*(e)*		1 635*(f)*	
SH	α	1 583(27)	1 595(48)		1 629(56)	1 655*(e)* 1 684*(e)* 1 696(5) 1 723(4) 1 731(4) 1 756(6)
	α′					
	β				1 625(3)	
Cl	α		1 588(42)	1 600*(e)*	1 630(52)	1 660(2,5) 1 679(2,5) 1 697(5) 1 718(4) 1 734(5) 1 757(6)
	α′					
	β				1 724(2)	
Br	α		1 589(140)		1 627(44)	1 660(3) 1 688*(e)* 1 699(6) 1 714*(e)* 1 734(5) 1 756(6)
	α′					
	β				1 626(1)	
I	α		1 583(100)		1 624(33)	1 662(2) 1 687(3) 1 699(6) 1 734(5) 1 756(6)
	α′					
	β					
OCH_3	α		1 598(37)		1 630(85)	**1 686(580)**
	α′					
	β				1 630(6)	**1 677(6)** 1 715(1)
$COCH_2CN$	α					
	α′		1 598*(m)*		1 629*(m)*	1 648*(f)* **1 693(F)**
	β					**1 701(F)** 1 737*(e)*
COOH	α					
	α′		1 598*(m)*		1 634(F)	**1 692(904) 1 737(182)**
	β					**1 681***(f)* 1 720*(f)* **1 748***(ff)*
COCl	α	1 594(37)	1 599(41)		1 629(120)	1 710(13) **1 760(550)**
	α′					
	β		1 597*(m)*		1 628(FF)	~ 1 710*(f)* **1 761(FF)**
CN	α		1 599(21)		1 630(23)	1 679(4) 1 696(3) 1 707(4) 1 720(3) 1 743(2)
	α′					
	α					
NO_2	α		1 607(103)		1 632(59)	1 681(9) 1 710(5) 1 725(4) 1 770(6)
	α′					
	β					
$-O-\overset{\overset{O}{\|}}{C}-CH_3$	α		1 603(85)		1 630(47)	1 690*(e)* **1 768(400)**
	α′					
	β					

TABLEAU II

X	Y			1			2		3		4		
D	D	α		351*(m)*			371*(m)*	424*(f)*	447(F)		457(F)	~ 499*(f)*	
		α′											
		β											
D	CH_3	α	355*(f)*	358*(f)*	370*(f)*	374*(m)*	401*(m)*	423*(ff)*			454(F)	472*(ff)*	
	(3)	α′											
		β		357(0)					445(3)				
CH_3	CH_3	α					414(F)		432*(f)*		461*(m)*	494*(f)*	502*(f)*
		α′											
	(2)	β					414(4)		442(6)			485(8)	
CD_3	CH_3	α					410*(m)*	432*(ff)*	446*(m)*			502*(m)*	
		α′											
		β											
CD_3	CD_3	α					~ 409*(f)*						
		α′											
		β											
Br	CH_3	α					411*(m)*		430*(m)*		482*(m)*	495*(f)*	500*(f)*
		α′											
		β		347*(f)*			~ 415*(e)*		433*(m)*		486*(f)*		
NO_2	CH_3	α							426*(ff)*		445*(m)*		492*(ff)*
		α′			374*(f)*				426*(f)*		443*(m)*	467*(f)*	490*(ff)*
		β			~ 375*(e)*		391*(m)*		423*(e)*				
Cl	OH	α	351*(f)*	354*(f)*	357*(f)*		383(F)	**421(F)**	*421(F)*		467*(f)*		
		α′											
		β											
Cl	Cl	α	~ 346*(e)*	350*(f)*					413*(m)*	463*(ff)*	482*(m)*	501*(f)*	
		α′											
		β		349*(m)*					409*(m)*	457*(ff)*	479*(ff)*	504*(ff)*	

X	Y		5		A			7				9
D	D	α	508*(f)*				595*(m)* **614***(m)*	626*(m)*	**682***(f)*	728(30)		753(335)
		α′										
		β	510*(m)*		552*(ff)*		587*(f)*	621*(f)*				
D	CH_3	α	517*(f)*	530*(f)*	550*(f)*		575*(f)*	614*(m)*	674*(f)*	**689(16)**		783(100)
	(3)	α′										
		β	516(3)		558(0)			613(0)		**689***(f)*		
CH_3	CH_3	α	512*(f)*	530(F)	568*(m)*			636*(m)*		721(10)		737(163)
		α′										
		β	511(8)	537(8)	569(8)			635(10)				
CD_3	CH_3	α	513(F)		555*(m)*			624*(m)*	673*(f)*	691(3)	709(10)	738(172)
		α′										
		β										
CD_3	CD_3	α	512(F)							731(97)		755(200)
		α′										
		β										
Br	CH_3	α								712(10)		739(139)
		α′										
		β	530*(m)*		558*(f)*			632*(m)*	658*(f)*			
NO_2	CH_3	α	*528(m)*	**528***(m)*	581*(m)*							740(161)
		α′	*527(m)*	**527***(m)*	580*(m)*		590*(f)* 600*(f)*		657*(e)*			
		β	*525(m)*	**525***(m)*								
Cl	OH	α	522(F)	531*(m)*	541(F)		606*(f)*			727(23)		745(245)
		α′										
		β										
Cl	Cl	α	515*(f)*		536(F)	544*(e)*	602*(f)*	621(F)	630*(e)*			742(180)
		α′										
		β	512(F)		535*(m)*		574*(m)*	623*(f)*				741*(f)*

TABLEAU II *(suite)*

X	Y		B_1	B_2				10		11				13
D	D	α	737(13)	766(12)	783(9)	803*(e)*	808(11)	830(188)	**853(15)**	864(21)	**886(8)**	904(3)	938*(e)*	946(13)
		α′												
		β	741(F)						**853***(f)*		**893***(f)*			944*(f)*
D	CH_3	α	754*(e)*	743(162)				811(317)	**827(26)**	863(17)			930(7)	944(13)
		α′												
		β	766(3)	743(3)						860(1)				944(1)
CH_3	CH_3	α	681(6)	748(15)	771(115)	~ 785(5)		807(299)	824(28)	857(31)	867(9)			943(9)
		α′												
		β	689(9)	744(8)	774(2)				818(4)	858(8)		901(4)		*952(4)*
CD_3	CH_3	α		754(71)	783(3)			806(314)		843(36)	**873(10)**	912(4)	926(8)	940(23)
		α′												
		β												
CD_3	CD_3	α	698(19)	731(97)	~ 739*(e)*			793(300)	830(18)	*866(65)*	**866(65)**	**892(18)**	905(11)	945(10)
		α′												
		β												
Br	CH_3	α	644*(m)*	766(162)				807(292)	*822(e)*	859(29)	894(41)			945*(e)*
		α′												
		β	644*(f)*						*813(m)*		892*(f)*			946*(m)*
NO_2	CH_3	α	645*(m)*	778(107)	**794(139)**			812(324)		861(56)	**866(80)**	928(5)		947(8)
		α′												
		β	645*(m)*											
Cl	OH	α	655*(m)*	764(111)				812(360)	*823(30)*	858(30)				939(45)
		α′												
		β												
Cl	Cl	α	679(28)	766(190)				807(430)	*833(22)*	864(180)	918(8)			945*(e)*
		α′												
		β	680*(m)*	~ 744*(f)*					*832(m)*	862*(f)*	914*(f)*			945*(f)*

X	Y		14			D		17				
D	D	α	962(8)			~ 976*(e)*	987(2)	1 017(16)	1 075(1)	1 084(1)	1 110(3)	1 116(3)
		α′										
		β						1 016*(m)*				
D	CH_3	α	957(14)	967*(e)*		996*(e)*	1 004(8)	1 016(14)	**1 036(9)**		1 127(16)	
		α′										
		β						1 018(3)		**1 054(0)**		
CH_3	CH_3	α	953(16)			986(16)	1 002(9) 1 016*(e)*	1 024(25)	**1 032***(e)*	**1 047(6)**	1 077(12)	
		α′										
		β	*952(4)*			984(4)		1 025(10)			1 062(4)	1 087(2)
CD_3	CH_3	α	956(17)			995(8)	1 007(8)	1 027(21)		**1 043(18)**	**1 104(19)**	
		α′										
		β										
CD_3	CD_3	α	953(19)	958*(e)*	969*(e)*	997(12)		1 025(52)	**1 041(50)**	**1 073***(e)*	**1 101(28)**	
		α′										
		β										
Br	CH_3	α	956(34)	*966(66)*		*822(e)*	1 017(26)	*1 031(50)*	**1 031(50)**	**1 058***(e)*	1 134(24)	
		α′										
		β				*813(m)*		*1 031(m)*	**1 031***(m)*	**1 058***(f)*		
NO_2	CH_3	α	960(12)			978(6)	992(5)	*1 029(29)*	**1 029(29)**	**1 052(10)**		
		α′										
		β					989*(f)*					
Cl	OH	α	950(41)	961*(e)*		*823(30)*	*1 000(88)*	1 030(21)	1 073(9)			
		α′										
		β										
Cl	Cl	α	956(24)	974*(e)*	*983(140)*	*833(22)*	1 002(14)	1 027(12)	~ 1 118*(e)*	*1 153(150)*		
		α′										
		β			*980(f)*	*832(m)*		1 027*(m)*		*1 132(m)*		

TABLEAU II *(suite)*

X	Y		19	20	E_1		E_2	21	22
D	D	α	1 133(18)	1 163(4)	*2 256*		*2 284*	1 248(6)	1 260(10)
		α′							
		β							
D	CH_3	α	1 147(14)	1 156(9)	*2 248*	1 198*(e)* 1 212(9)	1 225(20)	1 245*(e)*	1 264(10)
		α′							
		β	1 146(1)	1 164(1)				1 246(1)	
CH_3	CH_3	α	1 146(11)	1 161(7)	1 181(22)	1 209(10)	1 230(9)	1 262(11)	
		α′							
		β	1 143(10)	1 169(8)			1 230(4)		
CD_3	CH_3	α	1 146(12)	1 162(7)	1 188(17)	1 205(7)	1 230(12)	1 264(10)	1 272(8)
		α′							
		β							
CD_3	CD_3	α	1 142(19)	1 162(12)	1 186(24)	1 211(12,5)	1 232(20)	1 260(12)	~ 1 275*(e)*
		α′							
		β							
Br	CH_3	α	1 145(19)	~ 1 163*(e)*	*966(66)*	1 205(10)	1 222(34)	1 257(45)	~ 1 269*(e)*
		α′							
		β	1 147*(m)*	1 162*(f)*		1 208*(ff)*	1 226*(ff)*	1 259*(f)*	
NO_2	CH_3	α	1 146(11)	1 157(18)	*1 052(10)*	1 165*(e)* 1 211(16)	1 229(21)	~ 1 236*(e)*	1 270(46)
		α′							
		β				1 165*(f)*	1 229*(f)*		1 267*(f)*
Cl	OH	α	1 133(123)	1 153(120)	*1 000(88)*	1 183*(e)* **1 198(476)** 1 210*(e)* 1 226*(e)*	*1 254(88)*	*1 254(88)*	1 270(16)
		α′							
		β							
Cl	Cl	α	1 141*(e)*	1 172(58)	*983(140)*	1 209(12) 1 215(11) 1 221(11) 1 245*(e)*	*1 133(150)*	1 256(63)	1 275(15)
		α′							
		β	1 147*(m)*	1 170*(f)*	*980(f)*	1 210*(f)*	*1 132(m)*	1 255*(f)*	1 271*(ff)*

X	Y			23		24	
D	D	α	1 280(2) 1 333*(e)* 1 338(12)	1 349(6)	~ 1 353*(e)* 1 368(1)	1 379(2)	
		α′					
		β	~ 1 315*(e)*	1 345*(e)*		1 379 (F)	
D	CH_3	α	1 341(11)	1 353(7)	~ 1 370*(e)*	1 377*(e)*	**1 383(12)**
		α′					
		β				1 377(12)	
CH_3	CH_3	α	~ 1 282*(e)* 1 337(6)	1 361(18)		1 370(11)	**1 384(55)**
		α′					
		β				1 367(20)	**1 380(20)**
CD_3	CH_3	α	1 301(4) 1 338(13)	1 350(9)		~ 1 369*(e)*	**1 380(38)**
		α′					
		β					
CD_3	CD_3	α	1 304(1) 1 329(4) 1 339(20)	1 355(6)		1 381(64)	
		α′					
		β					
Br	CH_3	α	1 326(49)	1 347(31)		1 364(12)	**1 382(19)**
		α′					
		β	1 330*(e)*			1 369(F)	**1 381***(m)*
NO_2	CH_3	α	~ 1 307*(e)* **1 346(96)**	*1 346(96)*		1 361(86)	**1 383(58)**
		α′					
		β				~ 1 354*(e)*	**1 377**(F)
Cl	OH	α	1 304(24) 1 335*(e)*	1 354(76)		1 364(90)	~ 1 383*(e)*
		α′					
		β	1 320*(f)*	1 355*(e)*			
Cl	Cl	α	1 303(19) 1 323(89)	1 351(94)		1 367(25)	~ 1 372*(e)*
		α′					
		β		1 355*(e)*		1 372(F)	

TABLEAU II *(suite et fin)*

X	Y		25	26		27		28	
D	D	α		1 430(3,5)	1 435(3,5)	1 458(2)		1 504(30)	
		α′							
		β		1 423*(e)*		1 444*(m)*	~ 1 460*(e)*	1 500*(f)*	
D	CH_3	α	~ 1 399*(e)*	1 423(15)	**1 431(14) 1 448(15)**	~ 1 465*(e)*	1 474(4) 1 501*(e)*	1 506(47)	1 517*(e)*
		α′							
		β				1 457(3)			
CH_3	CH_3	α		1 425(13)	**1 441(22)**	1 477(12)		1 512(45)	
		α′							
		β	1 389(2)	1 430(8)					
CD_3	CH_3	α	~ 1 385*(e)*	1 425(13)	**1 448(20)**	1 466(12)	1 477(8)	1 512(76)	
		α′							
		β							
CD_3	CD_3	α	1 405(2)	1 426(6)		1 457(3)	1 466(6)	1 510(80)	
		α′							
		β							
Br	CH_3	α	1 371(11)	1 424(14)	**1 439(20) 1 442***(e)*	1 464(13)	~ 1 475*(e)*	1 503(90)	1 520*(e)* 1 548*(e)*
		α′							
		β		1 424*(m)*		1 464*(m)*		1 504*(f)*	
NO_2	CH_3	α	~ 1 399*(e)*	~ 1 422*(e)*	**1 428(22) 1 449***(e)*	1 469(7)		1 509*(e)*	**1 530(440)**
		α′							
		β				1 470*(f)*			
Cl	OH	α	1 390(261)	1 433(4)	1 442(7)	1 469(237)	1 497*(e)* 1 506*(e)*	1 513(95)	1 524(19)
		α′							
		β							
Cl	Cl	α	1 392(4)	1 426(17)	1 447*(e)*	1 453(32)	1 480(13)	1 502(100)	
		α′							
		β		1 425*(m)*		1 452*(m)*		1 500*(f)*	

X	Y		29		30	31	
D	D	α			1 586(12)	1 625(4)	1 662(2) 1 699(5) 1 733*(e)* 1 744(2)
		α′					
		β	1 573*(m)*				
D	CH_3	α			1 598(25)	1 635(13)	1 645*(e)* 1 679(3) 1 687(4) 1 699(3,5) 1 728(6)
		α′					
		β	1 572(4)				
CH_3	CH_3	α	1 571(6)		1 599(28)	1 620(6)	1 666(4) 1 689(6) 1 712(3) 1 746(5)
		α′					
		β	1 577(10)		1 591(10)		
CD_3	CH_3	α	1 574(15)		1 598(29)	1 628(11)	(non enregistré)
		α′					
		β					
CD_3	CD_3	α	1 594(23)		1 622(12)	1 630(14)	1 664(3,5) 1 693(5) 1 704(4) 1 707(3) 1 742(4)
		α′					
		β					
Br	CH_3	α	1 557(28)		1 600(18)	1 625(17)	1 669(3) 1 685(5) 1 695(3) 1 716(3) 1 725(2) 1 745(3)
		α′					
		β	1 559*(m)*		1 599*(f)*	1 629*(f)*	
NO_2	CH_3	α			1 605(78)	1 637(34)	1 676(3,5) 1 687(3) 1 701(3) 1 728(2,5)
		α′					
		β	1 568*(m)*				
Cl	OH	α	1 575(42)	1 590*(e)*	1 604(166)	1 630(218)	1 654(12) 1 673(7) 1 687(8) 1 695*(e)* 1 719(3) 1 737(4)
		α					
		β					
Cl	Cl	α	1 562(37)	1 604*(e)*	1 612(11)	1 623(15)	1 651*(e)* 1 673(4) 1 699(5) 1 713(3) 1 728(2)
		α′					
		β	1 561*(m)*	1 580*(e)*		1 620*(f)*	

CHAPITRE IV

ESSAI D'INTERPRETATION DES SPECTRES DU NAPHTALENE ET DE SES DERIVES DANS LA REGION 3000 cm^{-1}

L'interprétation des spectres des molécules aromatiques dans la région 3000-3200 cm^{-1} est souvent difficile. En effet, comme l'a montré LEBAS (1) pour les dérivés benzéniques et anthracéniques, outre les vibrations de valence ν(CH), des harmoniques et des combinaisons apparaissent dans ce domaine de fréquences. Pour attribuer les vibrations fondamentales, cet auteur a admis que tous les vibrateurs CH sont couplés de sorte que chaque vibration met en jeu le mouvement de tous les hydrogènes aromatiques. Plus récemment, les spectres des dérivés paradisubstitués du benzène ont été rediscutés (2). Pour certains composés tels que le paraxylène, les vibrateurs CH semblent bien assez fortement solidaires mais pour d'autres tels que les paradihalogénobenzènes, le couplage paraît très faible.

Les spectres infrarouges et Raman du naphtalène $C_{10}H_8$ dans la région 3000 cm^{-1} ont déjà été analysés (3-12), mais implicitement les auteurs ont supposé que tous les vibrateurs CH étaient couplés; ceux des dérivés naphtaléniques n'ont jamais été discutés. Nous avons donc entrepris une étude des vibrations de valence ν(CH) de ces composés.

A - Résultats expérimentaux.

Les fréquences infrarouges du naphtalène et de ses dérivés monosubstitués et disubstitués en 1-2 entre 2750 et 3500 cm^{-1} sont rassemblées dans le tableau I. Nous y avons joint les fréquences Raman obtenues par GOUBEAU (13) et par LUTHER (14) pour le naphtalène et les monodeutérionaphtalènes à l'état solide et à l'état fondu et par nous-mêmes pour le naphtalène et certains composés en solution. Nos valeurs sont en bon accord, dans les limites des erreurs expérimentales, avec les résultats antérieurs (3, 4, 9, 12).

Sur les figures 1, 2, 3 et 4 sont reproduits les spectres infrarouges du naphtalène et des monodeutério-1 et 2 et dideutério-1-2-naphtalènes à l'état dissous et à l'état solide en lumière polarisée. Egalement, sur les figures 1(a) et 4(a) sont portés les spectres Raman du

L'interprétation des spectres des molécules aromatiques dans la région 3000-3200 cm^{-1} est souvent difficile. En effet, comme l'a montré LEBAS (1) pour les dérivés benzéniques et anthracéniques, outre les vibrations de valence ν(CH), des harmoniques et des combinaisons apparaissent dans ce domaine de fréquences. Pour attribuer les vibrations fondamentales, cet auteur a admis que tous les vibrateurs CH sont couplés de sorte que chaque vibration met en jeu le mouvement de tous les hydrogènes aromatiques. Plus récemment, les spectres des dérivés paradisubstitués du benzène ont été rediscutés (2). Pour certains composés tels que le paraxylène, les vibrateurs CH semblent bien assez fortement solidaires mais pour d'autres tels que les paradihalogénobenzènes, le couplage paraît très faible.

Les spectres infrarouges et Raman du naphtalène $C_{10}H_8$ dans la région 3000 cm^{-1} ont déjà été analysés (3-12), mais implicitement les auteurs ont supposé que tous les vibrateurs CH étaient couplés; ceux des dérivés naphtaléniques n'ont jamais été discutés. Nous avons donc entrepris une étude des vibrations de valence ν(CH) de ces composés.

A - Résultats expérimentaux.

Les fréquences infrarouges du naphtalène et de ses dérivés monosubstitués et disubstitués en 1-2 entre 2750 et 3500 cm^{-1} sont rassemblées dans le tableau I. Nous y avons joint les fréquences Raman obtenues par GOUBEAU (13) et par LUTHER (14) pour le naphtalène et les monodeutérionaphtalènes à l'état solide et à l'état fondu et par nous-mêmes pour le naphtalène et certains composés en solution. Nos valeurs sont en bon accord, dans les limites des erreurs expérimentales, avec les résultats antérieurs (3, 4, 9, 12).

Sur les figures 1, 2, 3 et 4 sont reproduits les spectres infrarouges du naphtalène et des monodeutério-1 et 2 et dideutério-1-2-naphtalènes à l'état dissous et à l'état solide en lumière polarisée. Egalement, sur les figures 1(a) et 4(a) sont portés les spectres Raman du

naphtalène et du 1-2 naphtalène à l'état dissous. Enfin, sur les figures 6, 7, 8 sont représentés respectivement les spectres infrarouges en solution de quelques dérivés substitués en 1, en 2 et en 1-2.

B - Discussion

Nous essaierons d'analyser les spectres du naphtalène dans les trois hypothèses suivantes :

a/ existence d 'un couplage entre tous les vibrateurs CH de la molécule;

b/ existence d'un couplage entre les vibrateurs CH appartenant uniquement à un même noyau;

c/ absence de couplage entre les vibrateurs CH.

Puis, nous envisagerons le cas des dérivés substitués du naphtalène.

1/ Naphtalène :

Si l'on admet un couplage entre les différentes liaisons CH du naphtalène, les huit vibrations ν(CH) aromatiques peuvent être représentées suivant les schémas de la figure 5. Ces derniers se déduisent des types de vibration ν(CH) du benzène (9). Quatre vibrations sont actives en Raman ($2A_g$ et $2B_{1g}$) et quatre en infrarouge ($2B_{2u}$ et $2B_{3u}$).

S'il y a couplage entre les vibrateurs CH d'un seul noyau on doit observer quatre vibrations actives à la fois en infrarouge et en Raman. Le mode de ces vibrations se déduit de ceux de la figure 5, en remarquant que le mouvement des liaisons CH d'un seul noyau est identique pour chacune des vibrations des couples ν_1 et ν_7, ν_2 et ν_8 ν_3 et ν_5, ν_4 et ν_6.

Dans le cas où les vibrateurs CH de la molécule $C_{10}H_8$ oscillent indépendamment les uns des autres, on attend, par raison de symétrie, deux mouvements ν(CH) distincts : l'un dû aux atomes d'hydrogène en 1, 4, 5, 8, l'autre aux atomes d'hydrogène en 2, 3, 6, 7. Ces vibrations sont actives à la fois en infrarouge et en Raman.

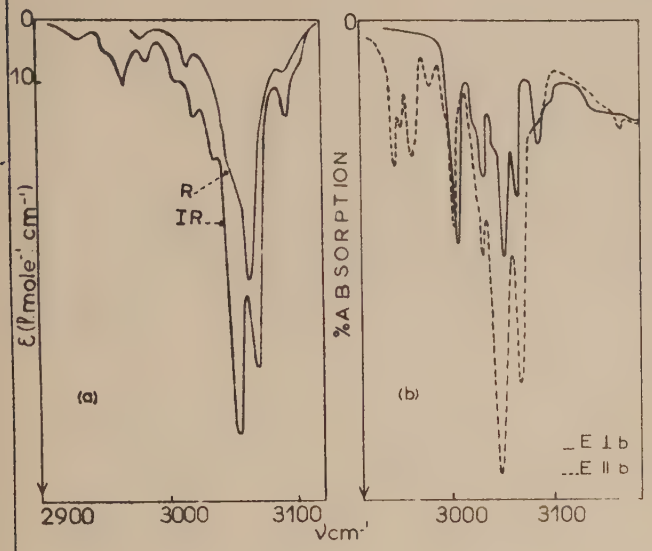


Fig.1 : Naphtalène
a : solution dans CCl_4 (IR et R)
b cristallisé

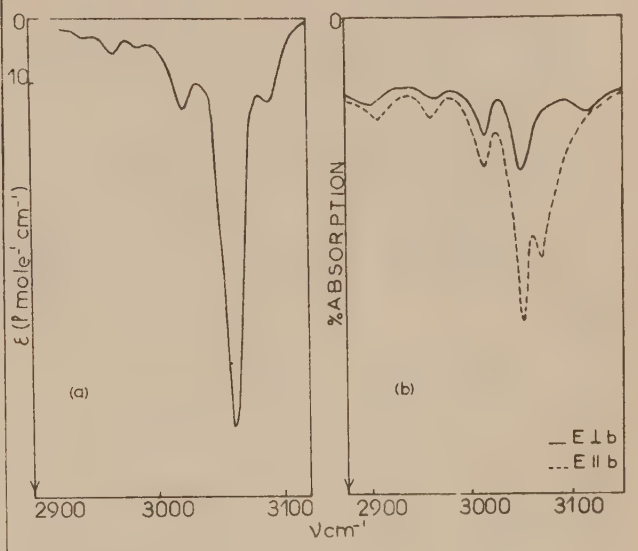


Fig.3 : Deutério-2-naphtalène
a : solution dans CCl_4
b : cristallisé

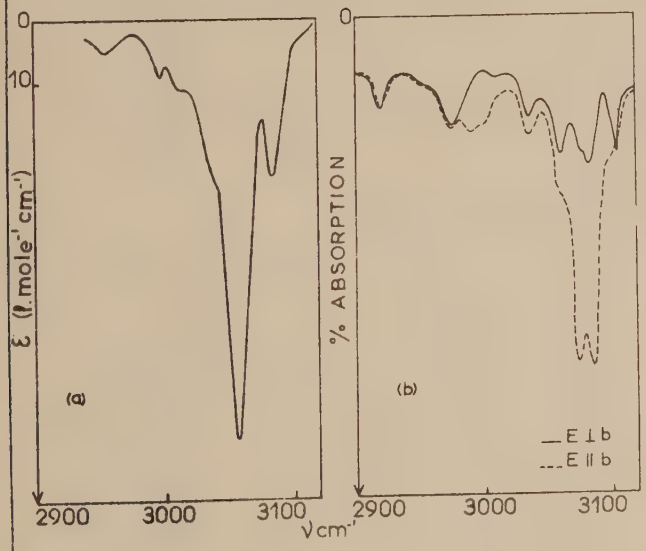


Fig.2 : Deutério-1-naphtalène
a : solution dans CCl_4
b : cristallisé

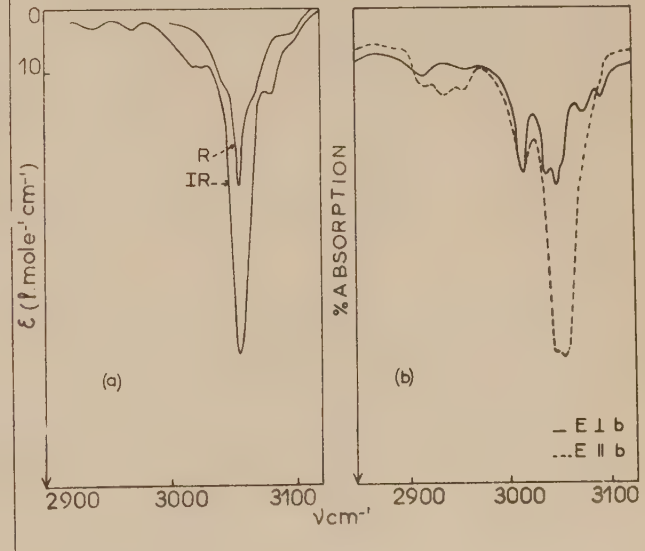
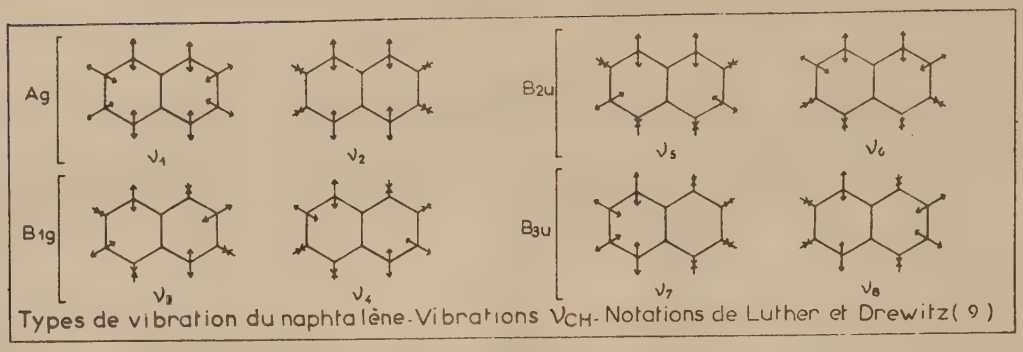


Fig.4 : Dideutério-1-2-naphtalène
a solution dans CCl_4 (IR) et CS_2 (R)
b cristallisé

Fig. 5



Types de vibration du naphtalène-Vibrations ν_{CH}- Notations de Luther et Drewitz(9)

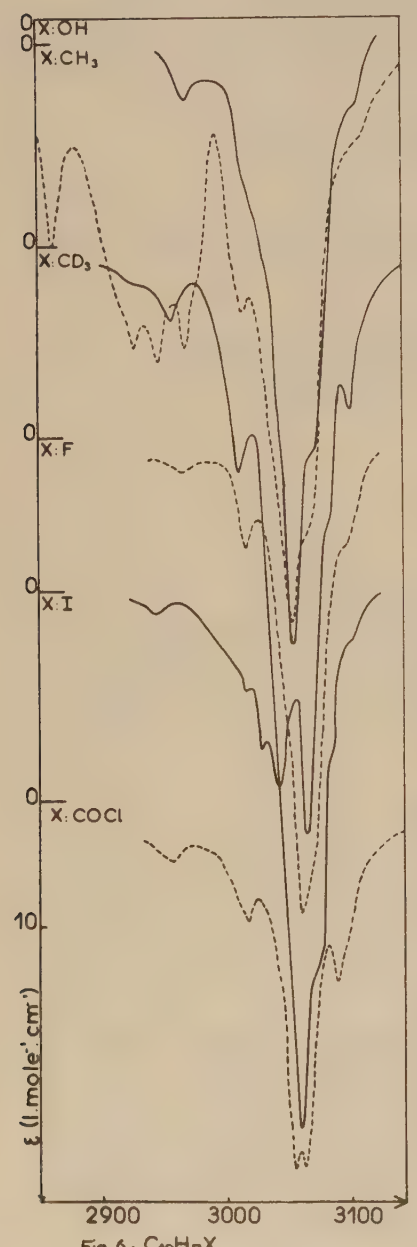


Fig. 6 : $C_{10}H_7X$

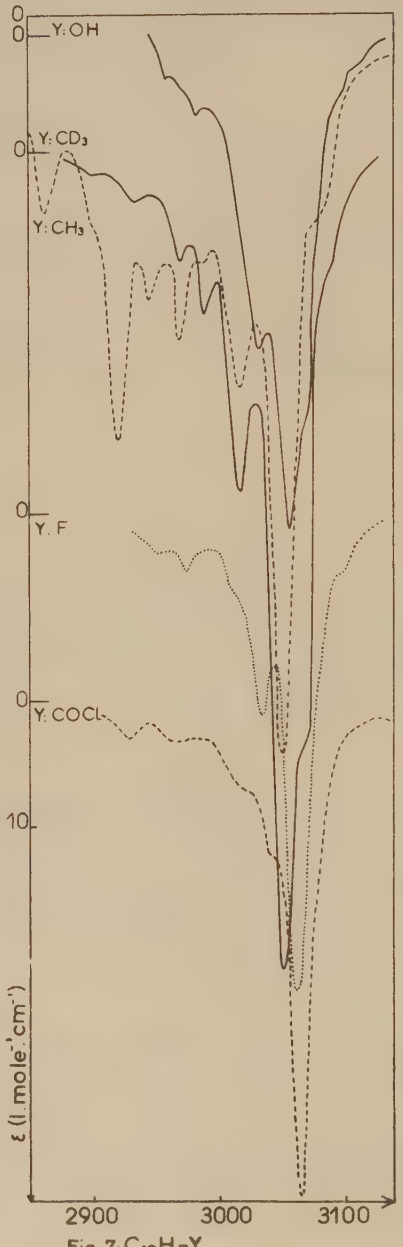


Fig. 7: $C_{10}H_7Y$

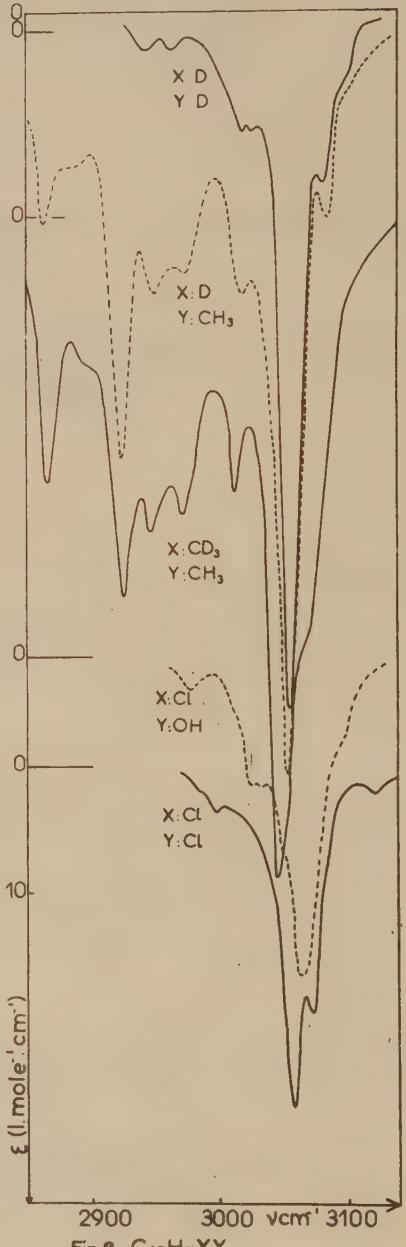


Fig 8: $C_{10}H_7XY$

Région 2850-3150 cm⁻¹

a/ Hypothèse de couplage entre tous les vibrateurs CH de la molécule.

A la suite de la plupart des travaux antérieurs, nous ferions correspondre la raie Raman intense observée vers 3060 cm^{-1} dans le spectre du naphtalène (fig. 1) à une vibration A_g. L'autre vibration de même symétrie ainsi que les deux vibrations B_{1g} seraient responsables de certaines des raies Raman plus faibles.

Pour les vibrations B_{2u} et B_{3u} actives en infrarouge, seul le dichroïsme du cristal de naphtalène peut apporter quelques renseignements supplémentaires, le spectre à l'état gazeux ne présentant pas de structure de bande. Sur la figure 1(b) on voit que les deux absorptions vers 3050 et 3070 cm^{-1}, beaucoup plus intenses lorsque le vecteur électrique $\vec{E}$ est parallèle à l'axe b, seraient à attribuer aux deux vibrations de symétrie B_{2u}; celle vers 3085 cm^{-1}, par contre, à l'une des deux vibrations B_{3u} (12).

Les absorptions 3005 et 3030 cm^{-1} qui ne montrent pas de dichroïsme très net ainsi que le massif au-dessous de 3000 cm^{-1} qui présente un caractère de symétrie B_{2u} pourraient être dus à des harmoniques ou des combinaisons (12). Cependant cette interprétation n'explique pas l'analogie entre les spectres infrarouge et Raman (fig. 1(a)); en effet, la raie Raman intense et dissymétrique semble correspondre aux deux bandes infrarouges principales, en outre des épaulements apparaissent dans les deux spectres vers 3010 et 3090 cm^{-1}.

b/ Hypothèse de couplage entre les vibrateurs CH appartenant à un seul noyau.

La similitude des fréquences infrarouges et Raman que nous venons de signaler peut s'expliquer par contre si seuls les vibrateurs CH appartenant à un même noyau sont couplés. Dans ce cas, les quatre vibrations sont théoriquement actives en infrarouge et en Raman; deux d'entre elles font intervenir une variation de moment dipolaire parallèle à l'axe $\vec{OX}$, les deux autres, parallèle à l'axe $\vec{OY}$ (chap. I, fig. 1); elles devront donc présenter un dichroïsme caractéristique d'une vibration de symétrie B_{2u} et B_{3u} respectivement. Ainsi, à l'état solide, les deux premières seraient à attribuer aux deux bandes infrarouges à 3050 et 3070 cm^{-1} et à la raie Raman à 3055 cm^{-1}, l'une des deux autres à l'absorption et à la raie situées vers 3080 cm^{-1}.

Les absorptions et les raies non attribuées à des vibrations fondamentales pourraient, comme dans l'hypothèse précédente, être dues à des harmoniques ou des combinaisons.

c/ Hypothèse de l'absence de couplage entre les vibrateurs CH de la molécule.

Ainsi que nous l'avons vu précédemment, dans cette hypothèse on attend uniquement deux vibrations actives à la fois en infrarouge et en Raman. Ces deux vibrations pourraient donner lieu aux deux bandes infrarouges les plus intenses à 3050 et 3070 cm^{-1} ainsi qu'à la forte raie Raman vers 3060 cm^{-1} (fig. 1). Les autres absorptions ou raies seraient dues à des harmoniques ou des combinaisons.

Toutefois, seule l'une des vibrations fondamentales aurait son moment de transition parallèle à l'axe $\vec{OX}$; les bandes infrarouges ne devraient donc pas présenter le même dichroisme, contrairement à ce qui est observé (fig. 1(b)).

En conclusion de cette première analyse, il nous semble donc que seule l'hypothèse d'un couplage des vibrateurs CH appartenant à un même noyau peut permettre d'interpréter les spectres du naphtalène.

2/ Dérivés naphtaléniques :

Nous examinerons tout d'abord le cas des dérivés deutériés, puis celui des autres composés. Pour ces derniers, outre les vibrations de valence ν(CH) aromatiques, apparaissent dans cette même région les vibrations de valence ν(CH) aliphatiques et les harmoniques ou combinaisons dues à certains substituants (chap. V). L'attribution est faite en comparant les spectres de différents composés possédant le même substituant (15, 16).

En solution, les dérivés deutériés présentent toujours une forte bande infrarouge vers 3060 cm^{-1} qui pourrait correspondre à celles observées pour le naphtalène à 3053 et 3069 cm^{-1}; cette absorption est accompagnée, de part et d'autre, d'épaulements. A l'état solide, elle éclate en deux composantes dont le dichroisme, semblable à celui des deux bandes correspondantes du naphtalène (fig. 1, 2, 3, 4), est

caractéristique d'une vibration ayant un moment de transition parallèle à l'axe $\vec{OX}$ de la molécule.

En Raman, on observe également une analogie entre les spectres du naphtalène et de ses dérivés deutériés; notons cependant la disparition de la raie vers 3005 cm^{-1} dans le spectre du dideutério-1-2-naphtalène en solution.

Pour les autres dérivés naphtaléniques à l'état dissous, les spectres infrarouges et Raman sont proches de ceux du naphtalène et des dérivés deutériés avec, en particulier, une absorption et une raie intense vers 3060 cm^{-1} (tableau I, fig. 6, 7, 8).

Dans l'hypothèse d'un fort couplage entre les deux noyaux, il nous paraît impossible d'expliquer ces analogies car la substitution devrait entraîner une modification notable des vibrations. Nous retiendrons seulement, comme dans le cas du naphtalène, l'hypothèse d'un couplage entre les vibrateurs CH d'un même noyau.

Cependant, si tous les vibrateurs CH étaient différents, on attendrait encore six ou sept bandes pour les dérivés disubstitués ou monosubstitués, ce qui n'est pas observé expérimentalement. On est donc conduit à supposer en outre que les constantes de force des liaisons C-H restent très voisines et que les effets électroniques des substituants sur l'état des groupements CH naphtaléniques sont faibles. En bon accord avec cette hypothèse, la position moyenne de l'ensemble du massif ν(CH) des dérivés naphtaléniques est pratiquement indépendante du substituant, alors que pour les dérivés monosubstitués du benzène la bande la plus intense du massif ν(CH) aromatique se déplace d'environ 50 cm^{-1} quand on passe du toluène au nitrobenzène (1).

Nos résultats sont encore insuffisants pour assurer définitivement notre interprétation. L'examen des dérivés tétrasubstitués en 2, 3, 6, 7 et en 1, 4, 5, 8 qui conservent la symétrie D_{2h} pourrait permettre une analyse plus précise analogue à celle qui a été faite sur les dérivés paradisubstitués symétriques du benzène (2).

Conditions expérimentales.

En infrarouge, tous les composés ont été examinés à l'état dissous dans le tétrachlorure de carbone entre 2750 et 3500 cm^{-1}. Le

naphtalène et ses dérivés deutériés ont, de plus, été étudiés à l'état solide en lumière polarisée (cf. appendice). Les spectres infrarouges des composés en solution ont été enregistrés à l'aide d'un appareil PE 112 simple faisceau, double passage, équipé d'un prisme de fluorure de lithium et étalonné à partir de bandes de gaz tels que H_2O , NH_3, CH_4; les fréquences ont été lues à partir d'une bande de gaz prise comme référence interne. La largeur de fente spectrale était d'environ 3 cm^{-1}, l'erreur de lecture de l'ordre de $\pm$ 2 cm^{-1}. Les spectres des cristaux ont été enregistrés à l'aide d'un spectromètre à réseau PE 421 étalonné comme précédemment. La largeur de fente spectrale était supérieure à 3 cm^{-1}; la précision de lecture était d'environ $\pm$ 1 cm^{-1}.

En Raman, le naphtalène a été étudié en solution dans le tétrachlorure de carbone, les autres composés en solution dans le sulfure de carbone. Les conditions d'enregistrement ont été données au Chapitre III.

T A B L E A U I

FREQUENCES INFRAROUGES ET RAMAN ENTRE 2750 et 3500 cm^{-1}

T A B L E A U I

FREQUENCES INFRAROUGES ET RAMAN ENTRE 2750 et 3500 cm^{-1}

Les fréquences infrarouges sont relatives à l'état dissous dans le tétrachlorure de carbone; elles sont accompagnées du coefficient d'extinction molaire apparent $\varepsilon(l.mole^{-1}cm^{-1})$.

Les fréquences Raman tirées de la littérature sont précédées dans chaque cas de la référence correspondante.

F : forte; m : moyenne; f = faible; ff : très faible; e : épaulement.

X : substituant en position 1.

Y : substituant en position 2.

Les chiffres soulignés correspondent à des fréquences propres aux substituants.

o°o

NAPHTALENE $C_{10}H_8$

IR	- (solution) -	2931(3)	2950(e)	2964(11)	2981(8)	3004(10)
		3021(15)	3033(e)	3053(65)	3069(55)	3093(15)
		3102(e)	3179(2,5)			
R (14)	- (fondu) -	2980(3)	3004(1)	3025(0)	3055(10)	
R (14)	- (solide) -	3004(1)	3027(0)	3055(10)	3086(0,5)	
R	- (solution) -	2948(ff)	2978(f)	3011(f)	3049(e)	3063(F)
		3093(e)	3158(ff)			

DERIVES NAPHTALENIQUES MONOSUBSTITUES EN 1.

- X = D - IR -	2956(5)	2996(9)	∿3015(e)	3034(e)	3058(66)	3086(25)
	3168(3)					
	R(13)-3006(2)	3047(8b)				
- $X=NH_2$ - IR -	2962(7)	3017(25)	3050(e)	3062(53)	3086(e)	3174(3)
	3222(3)	3393(34)	3473(27)			

- X=OH - IR -	2966(6)	3017(e)	3027(e)	3042(e)	3054(50)	3070 (e)
	3094(e)	3103(e)	3441	3605		
-X=OC_2H_5- IR -	2733(4)	2813(7)	2870(e)	2881(39)	2905(38)	2929(41)
	2965(e)	2981(90)	3012(16)	3055(60)	3066(e)	3096(e)
R -	2874(e)	2878(f)	2930(m)	2979(f)	3009(f)	3060(m)
	3088(e)	3160(ff)				
-X=C_2H_5 - IR -	2730(2)	2781(3)	2874(42)	~2897(e)	2934(53)	2968(106)
	3010(20)	3053(46)	3070(e)	3096(11)		
-X=CH_2CN- IR -	2820(2)	2908(5)	2969(5)	3016(11)	3052(33)	3066(37)
	~3100(e)					
-X = CH_3- IR -	2735(2,5)	2813(2)	2862(16)	2913(e)	2927(24)	2945(25)
	2977(e)	2967(24)	3013(21)	3036(e)	3053(46)	3067(e)
	3098(e)	3180(2)				
-X = CD_3- IR -	2955(6)	3008(18)	3040(43)	3062(47)	3098(13)	
-X = CHO- IR -	2724(114)	2759(e)	2785(e)	2835(47)	2850(42)	2949(5)
	3020(e)	3037(e)	3058(32)	3095(17)	3246(4)	3268(e)
	3317(2)	3378(6)	3530(3)			
- X = F - IR -	2965(3)	3016(8)	3048(e)	3061(38)	3068(e)	3098(8)
- X = Cl- IR -	2952(1,5)	2997(e)	3026(e)	3037(e)	3051(e)	3060(30)
	3085(12)	3105(e)	3132(1)			
- X = Br- IR -	2949(2)	3009(e)	3021(e)	3035(13)	3059(40)	3081(18)
	3126(1)	~3154(1)				
- X = I - IR -	2876(1)	2944(2)	3031(e)	3044(e)	3058(43)	3074(e)
	3101(e)					
- X=$COCH_3$-IR -	2922(7)	2952(e)	2968(9)	3005(17)	3041(e)	3051(41)
	3062(e)	3092(20)				
- X=COOH -IR -	~3000	3052(e)	3067(e)	3534		
- X=COCl -IR -	2898(3)	2955(5)	3016(10)	3053(30)	3063(30)	3088(15)
	3112(e)	3495(5)				
- X = CN- IR -	2954(3)	3005(5)	3042(e)	3053(e)	3064(32)	3080(e)
	3097(10)					
- X=NO_2 - IR -	2784(2)	2852(8)	2895(3)	3027(7)	3043(e)	3061(28)
	3068(e)	3090(13)	3120(3)			

DERIVES NAPHTALENIQUES MONOSUBSTITUES EN 2

- Y=D	- IR -	2935(3) 3104(e)	2966(5) 3166(1)	2984(e)	3020(14)	3060(65)	3088(e)
	R(13)-	3004(1)	3052(8)				
- $Y=NH_2$	- IR -	2762(2) 3059(59)	2903(2) 3100(e)	2960(6) 3204(5)	2982(10) 3394(52)	3020(e) 3478(29)	3030(34)
- Y-OH	- IR -	2960(e) 3109(e)	2981(8) 3465	3032(30) 3605	3058(42)	3069(e)	3098(e)
-$Y=OC_2H_5$-	IR -	2745(6) 2912(40) 3090(e)	2777(5) 2932(46)	2822(7) ∿2940(e)	2872(e) 2983(102)	2880(36) 3029(28)	2902(44) 3061(65)
	R -	2726(f) 2980(m)	2777(f) 3027(m)	2809(e) 3062(F)	2847(e)	2880(f)	2932(m)
- $Y=OCH_3$-	IR -	2826(e) 2954(44) 3101 (e)	2841(28) 3003(37)	2889(23) 3028(e)	2906(21) 3052(e)	2914(19) 3063(48)	2934(39) 3087(e)
	R -	2727(ff) 3023(f)	2837(m) 3058(m)	2900(e)	2933(m)	2950(e)	3005(f)
- $Y=C_2H_5$-	IR -	2725(2) 3018(28)	2862(e) 3055(57)	2873(35) ∿3088(e)	2893(27)	2930(51)	2969(118)
- $Y=CH_3$	- IR -	2862(15) 3018(28)	2903(e) 3058(60)	2920(32) 3087(e)	2945(21) 3112(3)	2969(24) 3179(2)	2988(18)
- $Y=CD_3$	- IR -	2934(4) 3086(e)	2970(9)	2990(13)	3018(27)	3049(65)	3075(e)
- Y=CHO	- IR -	2691(12) 2823(e) 3223(3)	2712(30) 2845(e) 3256(3)	2735(e) 2966(10) 3335(2)	2767(21) 3016(16) 3386(6)	2795(24) 3060(45)	2815(44) 3089(e)
- Y=F	- IR -	2951(3)	2974(5)	3034(16)	3060(39)	3080(e)	3102(e)
	R -	2928(f)	2954(e)	3028(m)	3064(F)		
- Y=SH	- IR -	2951(3)	2974(5)	3034(16)	3060(39)	3080(e)	3102(e)
- Y=Cl	- IR -	2932(2)	2951(2,5)	2966(2,5)	3026(9)	3061(46)	3088(9)
- Y=Br	- IR -	2926(2) 3085(e)	2953(3)	2980(3)	3000(e)	3028(e)	3059(55)
- Y=I	- IR -	2852(5) 3024(e)	2874(4) 3057(60)	2924(11) 3085(e)	2954(7)	2975(e)	2995(e)
-$Y=COCH_3$-	IR -	2735(1) 3028(e)	2778(1) 3063(49)	2922(7) 3112 (e)	2968(9) 3224(1,5)	2977(e) 3260(1)	3005(17) 3353(6)

-Y=$COCH_2CN$-IR - pastille KBr	2785(f)	2925(F)	2960(F)	3007(f)	3024(f)	3048(e)
	3061(F)	3082(e)				
-Y=COOH - IR - absorption générale	[ν(OH)ass]					
- Y=COCl - IR -	2791(4)	2897(4)	2966(6)	3019(e)	3040(e)	3064(43)
	3081(15)	3219(3)	3254(2)	3355(1)	3387(1)	3498(4)
R -	3021(f)	3059(m)	3073(e)			
- Y=CN - IR -	2960(3)	3028(e)	3040(e)	3065(37)	3085(e)	
- Y=NO_2 - IR -	2781(2)	2804(2)	2849(6)	2874(5)	2956(4)	2979(4)
	3033(10)	3066(36)	3089(15)			
-Y=O-C(=O)-CH_3-IR -	2845(5)	2870(e)	2932(19)	2962(44)	3000(e)	

DERIVÉS NAPHTALENIQUES DISUBSTITUES EN 1-2

- X=D Y=D- IR -	2940(3)	2960(3)	3000(e)	3020(9)	3052(55)	3080(13)
	3100(e)					
R -	3057(m)	3068(e)	3093(f)			
- X=D Y=CH_3-IR -	2732(3)	2862(15)	2890(e)	2923(34)	2950(21)	2975(19)
	3018(21)	3055(59)	3085(15)	3100(e)		
R(13)		2981(1)	3005(1)	3051(5)		
-X=CH_3 Y=CH_3-IR -	2865(28)	2900(e)	2925(44)	2940(41)	2970(33)	3015(30)
	3055(53)	3065(e)	3075(e)			
-X=CD_3 Y=CD_3-IR -	2850(1)	2875(3)	2895(3)	2930(5)	2959(8)	2985(e)
	3015(19)	3035(e)	3053(51)	3072(e)	3100(e)	
-X=CD_3 Y=CH_3-IR -	2866(21)	2900(e)	2925(30)	2947(25)	2972(23)	3013(22)
	3050(52)	∿3070(e)				
-X=NO_2 Y=CH_3-IR -	2747(3)	2870(9)	2885(e)	2930(11)	2970(9)	3020(e)
	3062(25)	3090(e)				
-X=Br Y=CH_3-IR -	2730(2)	2855(10)	2885(6)	2921(25)	2950(17)	2975(17)
	3012(14)	3054(44)	3070(e)	3110(5)	3120(4)	
-X=Cl Y=Cl -IR -	2985(e)	2990(3,5)	3059(27)	3075(19)	3123(2)	
R -	2996(f)	3062(m)	3077(m)			
-X=Cl Y=OH -IR -	2978(2,5)	3010(e)	3030(10)	3050(e)	3065(25)	3100(e)
	3466(e)	3537				

B I B L I O G R A P H I E

Chapitre IV

1.- J.M. LEBAS, Thèse Bordeaux 1958.

2.- C. GARRIGOU-LAGRANGE, Thèse Bordeaux 1962.

3.- S.S. MITRA et H.J. BERNSTEIN,Canad.J.Chem., 1959,37,553.

4.- D.E. FREEMAN et I.G. ROSS, Spectrochim.Acta,1960,16,1393.

5.- D.B. SCULLY et D.H. WHIFFEN, Spectrochim.Acta,1960,16,1409.

6.- N.I. ZHIRNOV, Optics and Spectros., 1960,9,385.

7.- G.V. PEREGUDOV, Optics and Spectros.,1961,11,397 (735).

8.- J.R. SCHERER, J.Chem. Phys.,1962,36,3308.

9.- H. LUTHER et J. DREWITZ, Z.Elektrochem.,1962,66,546.

10.- J. de MEULENAER,J.M. GILLES et H. TOMPA, Congrès de Spectroscopie Moléculaire, Budapest 1963.

11.- E.P. KRAINOV, Optics and Spectros., 1964,16,415 (763).

12.- W.BRUHN et R. MECKE, Z. Elektrochem.,1958,62,441.

13.- J. GOUBEAU, H.LUTHER,K.FELDMANN et G. BRANDES,Chem.Ber.,1963,86,214

14.- H. LUTHER,K.FELDMANN et B. HAMPEL, Z.Elektrochem.,1955,59,1008.

15.- N. FUSON,C. GARRIGOU-LAGRANGE et M.L. JOSIEN,Spectrochim.,Acta, 1960,16,106.

16.- M.T. FOREL, Thèse Bordeaux 1962.

CHAPITRE V

VIBRATIONS PROPRES AUX SUBSTITUANTS

Dans la première partie de ce mémoire relative aux dérivés monosubstitués en 1 du naphtalène, nous avons présenté une première analyse des vibrations propres aux substituants entre 350 et 1750 cm^{-1}. L'étude analogue n'a pas été faite pour les dérivés monosubstitués en 2 et disubstitués en 1-2 afin de ne pas alourdir la discussion.

Dans ce chapître, nous allons reprendre l'examen de ces vibrations pour l'ensemble des composés, entre 350 et 3500 cm^{-1}, en nous référant aux résultats expérimentaux donnés dans les tableaux V (chap. II), I et II (chap. III) et I (chap. IV). Nous examinerons successivement les substituants possédant des vibrateurs CH aliphatiques, puis ceux n'en possédant pas.

I - Substituants possédant des vibrateurs CH aliphatiques.

1/ Vibrations provenant des groupements CH aliphatiques.

- Substituant -CHO

Nous attribuons les doublets infrarouges 2724-2835 et 2712-2815 cm^{-1} des 1 et 2 naphtaldéhydes à la vibration de valence ν(CH) aldéhydique couplée par résonance de Fermi avec l'harmonique de la vibration δ(CH) aldéhydique, cette dernière étant située à 1395 et 1384 cm^{-1} (1-7).

La position de la vibration γ(CH) aldéhydique a été discutée (2, 4, 5, 6, 7); dans le 2-naphtaldéhyde, nous la plaçons à 754 cm^{-1} bien que le spectre dans cette région soit très complexe et qu'aucune absorption correspondante n'apparaisse pour le 1-naphtaldéhyde.

- Substituants possédant un groupement CH_2 aliphatique.

Le spectre infrarouge du naphtyl-1-acétonitrile $C_{10}H_7CH_2CN$ présente deux bandes faibles à 2810 et 2908 cm^{-1} qui peuvent être attribuées aux vibrations $\nu_s(CH_2)$ et $\nu_a(CH_2)$ par

analogie avec le p. chlorophénylacétonitrile (7). Pour le naphtoyl-2-acétonitrile $C_{10}H_7COCH_2CN$, nous faisons correspondre les deux vibrations de valence $\nu(CH_2)$ aux deux absorptions intenses à 2925 et 2960 cm^{-1} et la vibration de déformation $\delta(CH_2)$ à la bande à 1469 cm^{-1}.

- Substituants possédant un groupement $-CH_3$

Nous avons étudié une dizaine de dérivés du naphtalène possédant le groupement méthyle. Pour ces composés nous reprenons les attributions de FOREL (8, 9) (tableau I). Notons cependant que dans le spectre Raman du méthoxy-2-naphtalène, une raie Raman intense apparaît à 1172 cm^{-1}, position de la vibration de balancement hors du plan et non pas à 1037 cm^{-1}, position de la vibration de balancement dans le plan.

- Substituants possédant un groupement C_2H_5

Deux éthylnaptalènes et deux éthoxynaphtalènes ont été étudiés; les attributions basées sur celles de FOREL (8), GARRIGOU-LAGRANGE (7) et KATRITZKY et COATS (10) sont groupées dans le tableau II.

2/ Vibrations n'appartenant pas aux groupements CH aliphatiques.

- Fonction aldehyde -CHO

Nous relions les vibrations de valence $\nu(C=O)$ des deux naphtaldéhydes étudiés aux deux bandes intenses vers 1700 cm^{-1}. De même que pour le benzaldéhyde et un certain nombre de benzaldéhydes substitués en para (7, 11), nous situons la vibration de déformation $\delta(C=O)$ du 1-naphtaldéhyde à 647 cm^{-1}. Pour le 2-naphtaldéhyde, la bande correspondante à 652 cm-1 nous semble trop faible pour pouvoir lui être attribuée.

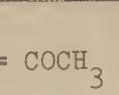
- Fonction éthéroxyde -OR

Les vibrations de valence symétrique et antisymétrique du groupement C-O-C couplées avec le reste de la molécule ont été situées vers 1250 cm^{-1} (7, 9, 10, 11); elles sont rangées dans la suite "E" des tableaux V (chap. II) et I (chap. III).

A la suite de KATRITZKY et COATS (10) et GARRIGOU-LAGRANGE (7), nous plaçons la vibration $\nu(CH_2-CH_3)$ du groupement

T A B L E A U I

VIBRATIONS DE VALENCE ET DE DEFORMATION DU GROUPEMENT CH_3

	$X = CH_3$	$Y = CH_3$	$X = CH_3$ $Y = CH_3$	$X = D$ $Y = CH_3$	$X = CD_3$ $Y = CH_3$	$X = Br$ $Y = CH_3$	$X = NO_2$ $Y = CH_3$	$X = COCH_3$	$Y = COCH_3$	$Y = OCH_3$	$Y =$ 
ν_s	2967(24)	2969(24)	2970(33)	2975(19)	2972(23)	2975(17)	2970(9)	3005(17)	3006(18)	3003(37)	~3000(e)
ν_a	2945(25)	2945(21)	2940(41)	2950(21)	2947(25)	2950(17)		2968(9)	2965(12)	2954(44)	2962(44)
ν_s	2927(24)	2920(32)	2925(44)	2923(34)	2925(30)	2921(25)	2930(11)	2922(7)	2923(8)	2934(39)	2932(19)
$2\delta'_s$	2862(16)	2862(15)	2865(28)	2862(15)	2866(21)	2855(10)				2914(19)	
$2\delta_a$										2906(21)	
$\nu_s+\delta_a$	2862(16)	2862(15)		2862(15)	2866(21)	2855(10)	2870(9)				
$2\delta_s$	2735(2,5)			2732(3)		2730(2)	2747(3)	2735(1)		2841(28)	
δ_a	1456(12)	1456(12)	1441(22)	1448(15)	1448(20)	1442,e)	1449(e)	1433(36)	1429(37)	1473(148)	1465(52)
δ'_s	1441(21)	1447(11)		1431(14)		1439(20)	1428(22)			1454(87)	1450(24)
δ_s	1381(18)	1384(11)	1384(55)	1383(12)	1380(38)	1382(19)	1383(58)	1356(116)	1360(68)	1440(83)	1368(286)
r	1034(11)	1037(13)	1032(e) 1047(6)	1036(9) 1054(0)	1027(21) 1043(18)	1031(50) 1058(e)	1029(29) 1052(10)	971(20) 1078(19)	960(52) 1068(12)	1174(230) 1037(210)	964(110) 1046(27)

T A B L E A U II

VIBRATIONS DE VALENCE ET DE DEFORMATION DU GROUPEMENT C_2H_5

	X = C_2H_5	Y = C_2H_5	X = OC_2H_5	Y = OC_2H_5
ν'_s (CH_3)	} 2968(106)	} 2969(118)	2981(90)	2983(102)
ν_a (CH_2)			2965(e)	2940(e)
ν_s (CH_3)	2934(53)	2930(51)	2929(41)	2932(46)
ν_s (CH_2)	} 2897(e)	} 2893(27)	} 2905(38)	2912(40)
$2\,\delta_a$ (CH_3)				2902(44)
$2\,\delta'_s$ (CH_3)	2874(42)	2873(35)	2881(39)	2880(36)
$2\,\delta_s$ (CH_3)	2730(2)	2725(2)	2733(4)	2745(6)
δ_s (CH_2)	1468(24)	1461(23)	1479(29)	1481(34)
δ_a (CH_3)	1453(27)	1454(28)	1462(167)	1467(263)
δ'_s (CH_3)	1436(9)	1442(e)	1446(59)	1443(52)
δ_s (CH_3)	1382(12)	1382(13)	1390(284)	1392(172)
r (CH_3)	1058(18)	1064(e)	1058(18)	1050(160)

éthyle à 920 et 930 cm^{-1} dans les étheroxy-1 et 2-naphtalènes.

- Fonction cétone -CO-R

La vibration de valence ν(C=O) est située à 1685 cm^{-1} dans les 1 et 2 naphtocétones et à 1693 cm^{-1} dans le naphtoyl-2-acétonitrile.

De même que pour les méthoxy et éthoxynaphtalènes, les vibrations de valence ν (C-C-C) symétrique et antisymétrique sont couplées avec le noyau aromatique et donnent lieu aux fréquences portées dans les suites "E" (chap. II et III).

Pour les deux cétones que nous avons étudiées, il apparaît une bande infrarouge de moyenne intensité vers 580 cm^{-1} que nous attribuons comme LEBAS (12) à la vibration δ (C=O). Quant au naphtoyl-2-acétonitrile, la faible absorption à 576 cm^{-1} nous semble mieux correspondre à la suite 6 (chap. III).

- Fonction nitrile -CN

La vibration de valence ν(C≡ N) est située vers 2250 cm^{-1}.

Pour le naphtyl-1-acétonitrile, nous attribuons la bande à 546 cm^{-1} à la vibration de déformation dans le plan δ(C≡N) ainsi qu'à une vibration du squelette aromatique (suite A) (chap. II). Nous plaçons la vibration de déformation hors du plan γ(C≡N) à 370 et 365 cm^{-1} dans les molécules $C_{10}H_7CH_2CN$ et $C_{10}H_7COCH_2CN$.

- Groupement -O-CO-CH_3

Pour le naphtyl-2-acétate, nous attribuons la forte absorption à 1768 cm^{-1} à la vibration de valence ν(C=O).

Par analogie avec les groupements -OR et -CO-R, les vibrations de valence ν(C-O-C-C) sont probablement couplées avec le noyau naphtalénique. Les deux absorptions très intenses à 1158 et 1202 cm^{-1} doivent correspondre à deux d'entre elles; nous les avons placées dans la suite "E" (chap. III).

T A B L E A U III

VIBRATIONS DE DEFORMATION DU GROUPEMENT CD_3 (13)

	X = CD_3	Y = CD_3	X = CD_3 Y = CD_3	X = CD_3 Y = CH_3
δ_s	1095(18)	1101(5)	1101(28)	1104(19)
δ'_s	1061(16)	1050(13)	1073(e)	
δ_a	1042(30)	1041(15)	1041(50)	1043(18)
r	873(12)	{822(10) 867(28)	{866(65) 892(18)	873(10)

II - Substituants ne possédant pas de vibrateur CH aliphatique.

1/ Substituant $-CD_3$

Les vibrations de valence et de déformation des trideutériométhylnaphtalènes ont été discutées par DIZABO (13); seules les attributions des vibrations de déformation sont données dans le tableau III.

2/ Substituant -CO-Cl

Comme pour les chlorures de benzoyle (5, 7), la bande intense vers 890 cm^{-1} est attribuée à la vibration de valence ν(CCl).

Pour un grand nombre de chlorures de benzoyle, on observe, dans la région 1700-1800 cm^{-1}, un doublet dû probablement à une résonance de Fermi entre la vibration de valence ν(C=O) et l'harmonique 2 ν(CCl) (5, 7). Cependant, dans le cas des chlorures de naphtoyle en 1 et en 2, bien que la vibration ν(CCl) soit située à la même position, une seule absorption attribuable à la vibration ν(C=O) apparaît vers 1760 cm^{-1} quel que soit le solvant utilisé.

Les absorptions situées vers 750 cm^{-1} pour les deux composés peuvent correspondre à une vibration de déformation hors du plan des cycles du groupement -CO-Cl (14).

La vibration de déformation δ (C=O) doit être responsable des absorptions à 659 et 633 cm^{-1} des chlorures de naphtoyle en 1 et 2;cette vibration a été placée par LEBAS (12) à 647 cm^{-1} pour le chlorure de benzoyle.

3/ Substituant -CN

Dans les deux naphtonitriles, la bande vers 2230 cm^{-1} est attribuée à la vibration de valence ν(C≡N). De même que pour les composés $C_{10}H_7CH_2CN$ et $C_{10}H_7COCH_2CN$, nous situons les vibrations de déformation δ(C≡N) et γ(C≡N) vers 540 et 370 cm^{-1}.

4/ Substituant -SH

Dans le spectre infrarouge du thio-2-naphtalène en solution diluée, nous attribuons les fréquences 2588 et 2571 cm^{-1} aux vibrations ν(SH) libre (7, 15, 16) et ν(SH) associé. A l'état solide une seule bande ν(SH) associé apparaît à 2561 cm^{-1}.

A la suite de plusieurs auteurs (15, 16), GARRIGOU-LAGRANGE (7) situe une vibration de déformation δ (SH) libre dans le sulfure de carbone vers 920 cm^{-1}. Pour le thio-2-naphtalène en solution diluée, on note deux absorptions à 914 et 925 cm^{-1}, l'une pouvant être due au groupement SH, l'autre aux vibrations CH aromatiques. Aucun effet de concentration n'étant possible car le produit est peu soluble, nous avons examiné le spectre du thio-2-naphtalène à l'état solide. La bande à 914 cm^{-1} glisse à 908 cm^{-1} et celle à 925 cm^{-1} n'existe plus alors qu'apparaît une absorption assez large à 965 cm^{-1}. Nous rapprochons donc les fréquences 925 et 965 cm^{-1} des vibrations δ(SH) libre et δ(SH) associé respectivement.

5/ Substituant -NO_2

Nous situons les vibrations de valence symétrique et antisymétrique du groupement NO_2 respectivement vers 1530 et 1340 cm^{-1} (7, 17, 18) bien que pour le nitro-2-naphtalène la fréquence 1543 cm^{-1} soit également susceptible de correspondre à la vibration ν_a (chap. III, tableau I).

Les vibrations de déformation dans le plan δ_s et de balancement dans le plan r peuvent être placées vers 860 et 500 cm^{-1} (19). De même que BRIGODIOT et LEBAS (20) pour les nitrobenzènes substitués en ortho, nous attribuons la bande intense vers 800 cm^{-1} à la vibration de balancement hors du plan γ .

6/ Groupement -COOH

Dans les spectres des acides 1 et 2 naphtoïques à l'état solide, on observe les absorptions caractéristiques du groupement carboxylique dimère vers 3000, 1690 et 930 cm^{-1}. Celles-ci peuvent être attribuées, par analogie avec d'autres acides carboxyliques (21, 22), aux vibrations ν(OH), ν(C=O) et γ(OH) respectivement. Les vibrations δ(OH) et ν(C-O), habituellement couplées entre elles, doivent

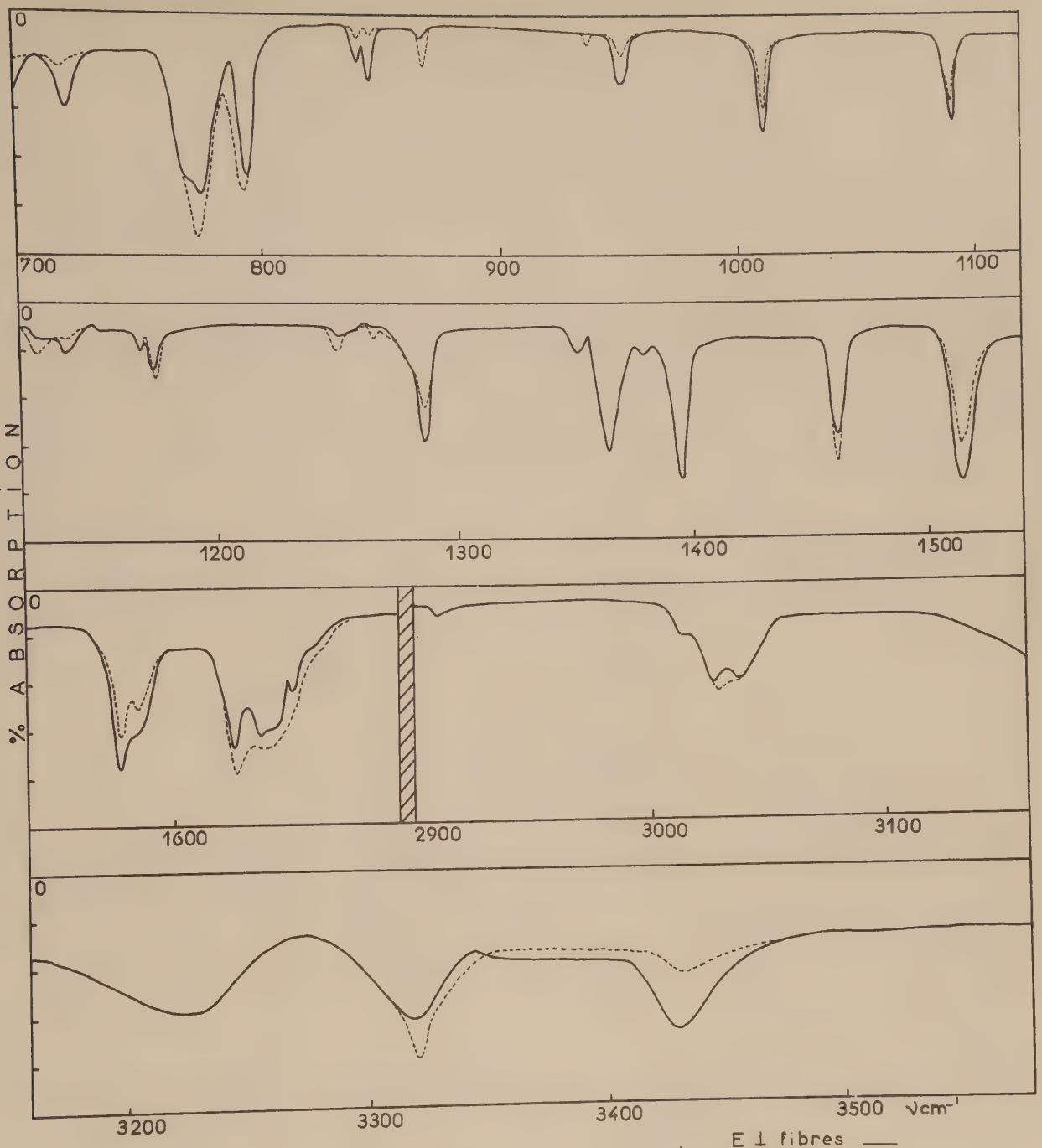


Fig.1 : 1 naphtylamine (cristal)

E ⊥ fibres ——
E // fibres -----

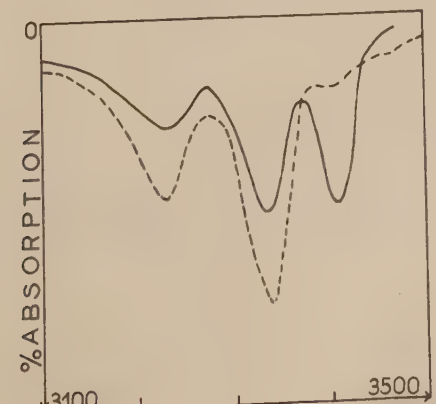


Fig. 2

1 naphtylamine cristal

$\nu(NH_2)_{ass}$

__ E ⊥ fibres

---- E // fibres

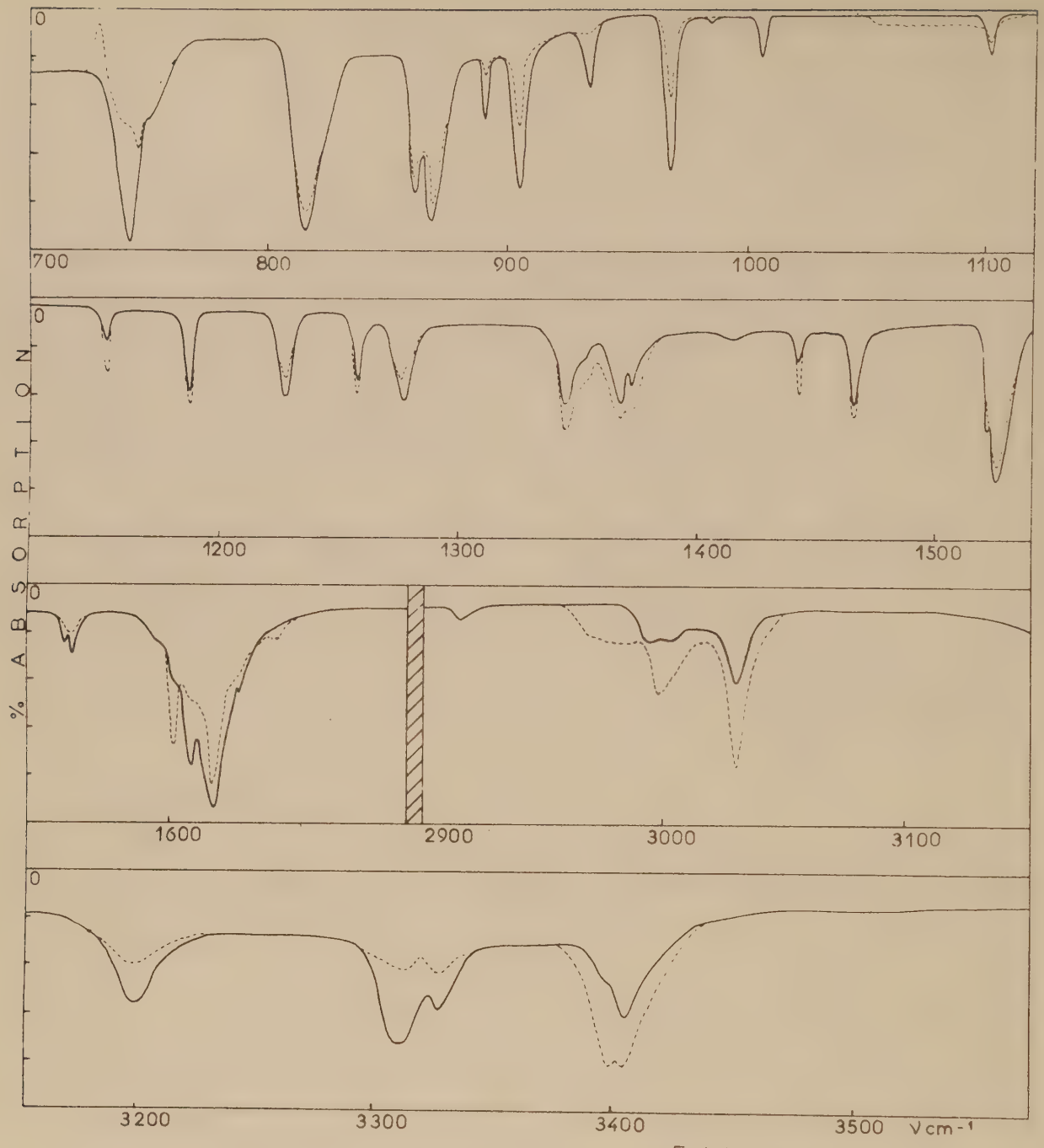


Fig 3 . 2 naphtylamine (cristal) E ⊥ b ——
E // b .....

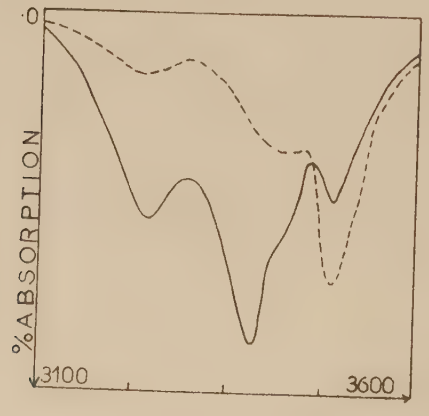


Fig. 4
2 naphtylamine cristal
$\nu_{(NH_2)\,ass}$
— E ⊥ b
---- E // b

correspondre à la bande vers 1410 cm^{-1} ainsi qu'à l'une des deux absorptions intenses entre 1250 et 1300 cm^{-1}, l'autre étant due à la vibration "E" (chap. II et III).

L'absorption assez intense qui apparaît vers 750 cm^{-1} pourrait être rapprochée, soit d'une vibration hors du plan des cycles du groupement COOH ainsi que le suggère YOSHIDA (14) pour l'acide benzoique et quelques acides substitués en para, soit de la vibration δ(COO), située vers 630 cm^{-1} dans les acides aliphatiques (21, 22) et qui monterait en fréquence dans les acides aromatiques. De même, la vibration γ (CCO) placée à 430 cm^{-1} dans l'acide acétique (22) pourrait être responsable des bandes vers 600 cm^{-1}.

En solution diluée ($\sim 3.10^{-3}$ m/l) on attribue simplement les bandes vers 3540 et 1730 cm^{-1} aux vibrations ν(OH) et ν(C=O) du groupement carboxylique monomère.

7/ Groupement $-NH_2$

En solution diluée dans un solvant inerte, les vibrations de valence $\nu_s(NH_2)$ et $\nu_a(NH_2)$ des deux naphtylamines se manifestent vers 3395 et 3475 cm^{-1} (7, 23, 24, 25). L'harmonique $2\delta_s(NH_2)$ donne lieu à une bande faible vers 3200 cm^{-1} (7, 25, 26). A l'état cristallisé, par analogie avec les anilines dissoutes dans des solvants accepteurs de protons (25), l'augmentation d'intensité de cette bande peut être due à une interaction des vibrations $2\delta_s$ et ν_s par résonance de Fermi. Pour les deux naphtylamines, le dichroisme des bandes attribuées aux vibrations ν_s et $2\delta_s$ est identique, ce qui appuie cette attribution (fig. 2, 4).

A l'état dissous, nous situons la vibration de déformation δ_s vers 1620 cm^{-1}. La bande qui apparaît vers 1630 cm^{-1} dans le spectre des deux naphtylamines à l'état solide est due à la vibration δ_s associé (fig. 1, 3).

En accord avec certains auteurs (7, 26, 27), nous attribuons une vibration de balancement du groupement NH_2 autour de la liaison C-N vers 1050 cm^{-1}, fréquence que TSUBOI (28), STEWART (29) et GRAY et LYONS (30) relient à la vibration ν(C-N). Pour notre part, la vibration ν(C-N) couplée avec certaines vibrations du noyau aromatique a été placée dans les suites "E" (chap. II, III).

Une autre vibration de déformation pourrait être responsable des absorptions à 709 et 713 cm^{-1} dans les spectres des naphtylamines

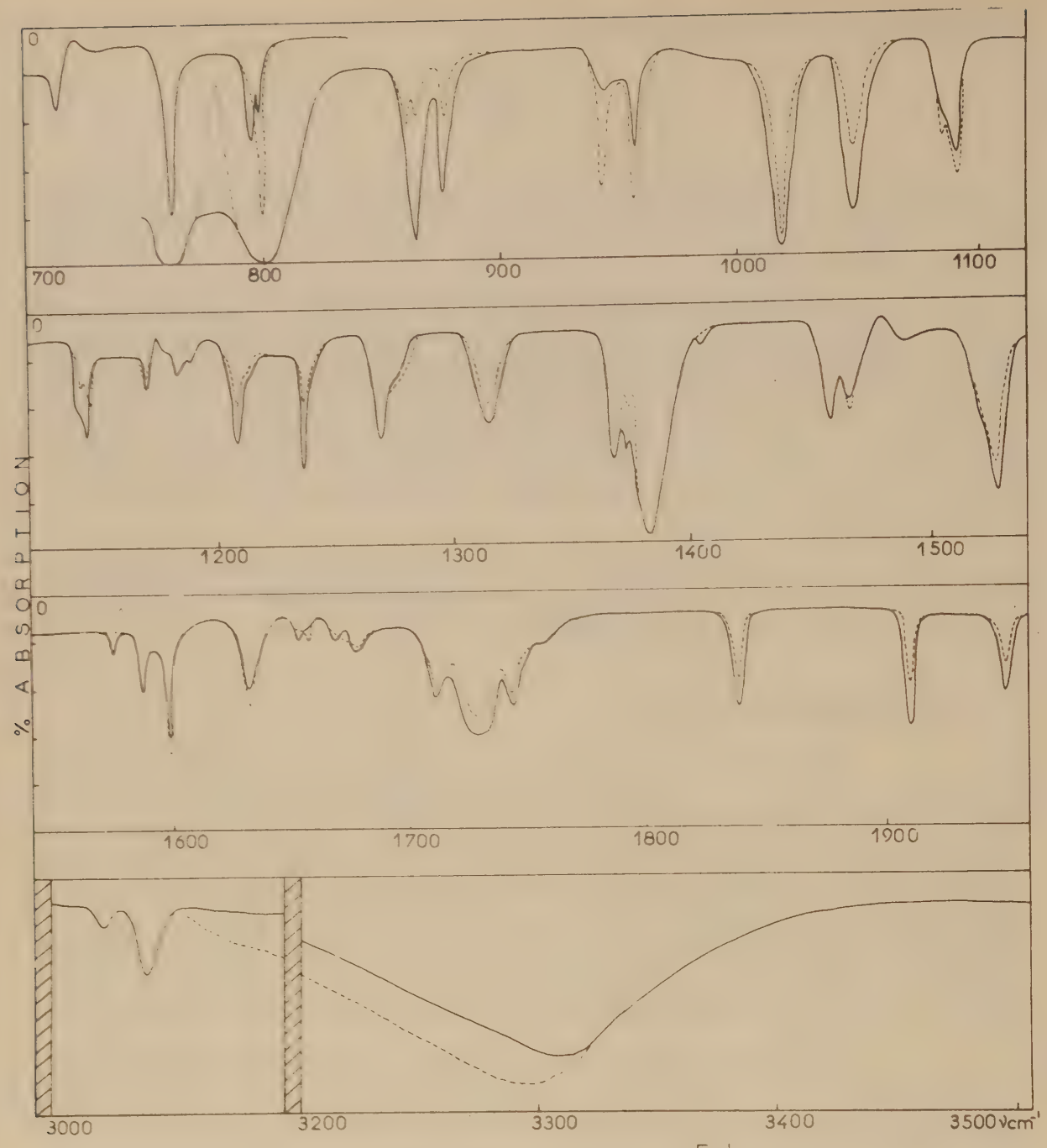


Fig 5 . 1 naphtol (cristal) E ⊥ —
E // ....

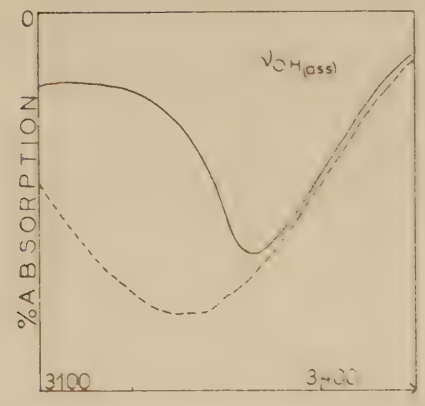


Fig.6

1. Naphtol (cristal)

— E ⊥

---- E //

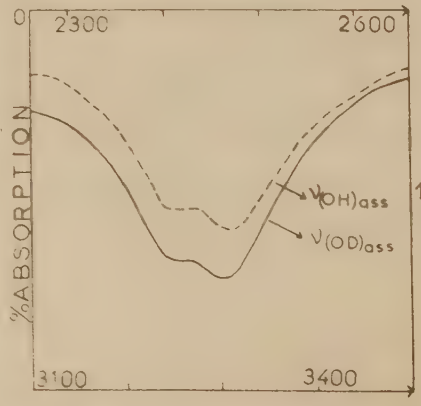


Fig. 7

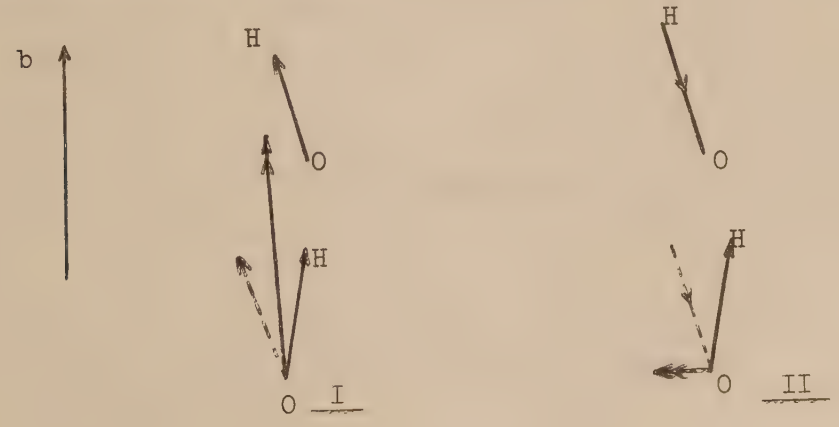
1 naphtol OHet OD (dans nujol)

substitués en 1 et en 2 (7, 12, 27, 28, 29, 30).

8/ Groupement -OH

En solution diluée, la vibration de valence ν(OH) donne lieu à une bande fine vers 3605 cm^{-1}, accompagnée d'une absorption large vers 3450 cm^{-1}, due aux molécules associées.

Nous avons examiné les hydroxy-1 et 2-naphtalènes à l'état solide dispersés dans le nujol, ainsi que le cristal du premier de ces composés en lumière polarisée (fig. 5). Pour l'hydroxy-2-naphtalène, on observe une bande large, symétrique, vers 3250 cm^{-1} due aux vibrateurs OH associés. Dans le cas du 1-naphtol à l'état cristallisé ou à l'état solide dispersé dans le nujol, l'absorption correspondante présente deux sous-maxima (fig. 6 et 7); le spectre du 1-naphtol OD à l'état solide dispersé dans le nujol présente également un dédoublement analogue pour la vibration de valence ν (OD) associé vers 2400 cm^{-1} (fig. 7). Ceci peut être dû soit à deux types de liaisons hydrogène, soit à un couplage entre les vibrations ν(OH) associé de deux molécules voisines. Afin d'éliminer l'une des hypothèses, nous avons examiné l'absorption due à la vibration ν(OH) associé du composé homologue $C_{10}H_7OD$ non totalement deutérié : un seul maximum apparaît vers 3300 cm^{-1}, la bande étant bien symétrique. Il semble donc que l'hypothèse de deux types de liaisons hydrogène soit à rejeter, ce qui est d'ailleurs confirmé par la structure cristalline donnée par ROBINSON et HARGREAVES (31) (cf. Appendice). Il y aurait donc couplage entre deux vibrations ν(OH) associé, les variations de moment dipolaire étant mutuellement perpendiculaires ainsi que le montre le schéma ci-dessous :



Pour le chloro-1-hydroxy-2-naphtalène, un effet de dilution a permis d'attribuer la bande à 3537 cm^{-1} aux vibrateurs OH chélatés et la bande large vers 3465 cm^{-1} aux vibrateurs OH associés par liaison hydrogène intermoléculaire. Dans le cas du bromo-1-hydroxy-2-naphtalène à l'état solide, BROWN et Coll. (32) attribuent également l'absorption à 3515 cm^{-1} à la vibration ν(OH) chélaté.

Pour l'hydroxy-1-naphtalène en solution diluée, nous avions fait correspondre dans le chapitre II l'une des bandes à 1234, 1245 et 1276 cm^{-1} à la vibration δ(OH), les autres étant dues à certaines vibrations du squelette aromatique, ν"E" en particulier. Or, nous avons observé plus récemment la disparition, à l'état solide, de la bande à 1245 cm^{-1} remplacée par une bande large vers 1320 cm^{-1}. Il semblerait donc que ces deux absorptions soient dues aux vibrations δ(OH) libre et associé; celles-ci seraient peu couplées avec la vibration ν"E". De même, nous situons les vibrations δ (OH) libre de l'hydroxy-2-naphtalène à 1168 cm^{-1} et δ (OH) chélaté du chloro-1-hydroxy-2-naphtalène à 1198 cm^{-1}.

La vibration de déformation γ(OH) a été placée vers 650 cm^{-1} pour le polymère et 300 cm^{-1} pour le monomère (33, 34); LEBAS (12) la situerait vers 650 cm^{-1} pour le phénol à l'état solide. Pour les hydroxy-1 et 2 naphtalènes à l'état condensé, nous relions cette vibration aux bandes larges vers 565 et 574 cm^{-1}.

A la suite des résultats obtenus par NYQUIST (35), pour une série de phénols chélatés, la vibration γ(OH) chélaté du chloro-1-hydroxy-2-naphtalène à l'état dissous serait attendue vers 400 cm^{-1}. Une bande intense et relativement large apparaît vers 420 cm^{-1}; nous proposons de la faire correspondre à la fois à la vibration γ (OH) chélaté et à la suite 3 (chap. III, tableau II).

B I B L I O G R A P H I E

Chapitre V

1.- S. PINCHAS, Anal. Chem., 1955, 27, 2.

2.- S. PINCHAS, Anal. Chem., 1957, 29, 334.

3.- D.F. EGGERS Jr. et W.E. LINGREN, Anal. Chem., 1956, 28, 1328.

4.- J.C. EVANS et H.J. BERNSTEIN, Canad. J. Chem., 1956, 34, 1083.

5.- C. GARRIGOU-LAGRANGE, N. CLAVERIE, J.M.LEBAS et M.L.JOSIEN, J. Chim. Phys., 1961, 559.

6.- E.F.WORDEN Jr., Spectrochim. Acta, 1962, 18, 1121.

7.- C. GARRIGOU-LAGRANGE, Thèse Bordeaux 1962.

8.- M.T. FOREL, Thèse Bordeaux 1962.

9.- M.T. FOREL, C. GARRIGOU-LAGRANGE, J. GEMIN et M.L.JOSIEN, J. Chim. Phys., 1963, 1047.

10.- A.R. KATRITSKY et N.A. COATS, J. Chem. Soc., 1959, 2062.

11.- J.M. LEBAS, Thèse Bordeaux 1958.

12.- J.M. LEBAS, J. Chim. Phys. 1962, 1072.

13.- P.DIZABO, Travaux non publiés.

14.- S. YOSHIDA, Chem. and Pharm. Bull., 1960, 8, 389.

15.- R.A. NYQUIST et J.C. EVANS, Spectrochim. Acta, 1961, 17, 795.

16.- D.W. SCOTT, J.P. CULLOUGH, W.N. HUBBARD, J.F. MESSERLY, I.A. HOSSENLOPP, F.R. FOW et G. WADDINGTON, J. Amer. Chem. Soc., 1956, 78,5463.

17.- A.R. KATRITSKY et P. SIMMONS, Rec. Trav. Chim. Pays-Bas, 1960, 79, 361.

18.- H. LUTHER et H. GUNZLER, Z. Naturf., 1955, 10, 445.

19.- C. GARRIGOU-LAGRANGE, M. CHEHATA et G. SOURISSEAU, J. Chim. Phys. (sous presse).

20.- M. BRIGODIOT et J.M. LEBAS, J. Chim. Phys. (sous presse).

21.- D. HADZI et N. SHEPPARD Proc. Roy. Soc., 1953, 216, 247.

22.- M. HAURIE et A. NOVAK, J. Chim. Phys., 1965, 62, 137.

23.- J. LECOMTE, Handbuch der Physick, Band XXVI, Light und Materie II, Springer-Berlin - Gottingen - Heildelberg 1958.

24.- A.R. KATRITSKY et R.A. JONES, J. Chem. Soc., 1959, 3674.

25.- J. LAURANSAN, P. PINEAU et M.L. JOSIEN, Ann. Chim., 1964, 9, 213.

26.- S. CALIFANO et R. MOCCIA, Gazz. Chim. ital., 1957, 87, 805.

27.- J.C. EVANS, Spectrochim. Acta, 1960, 16, 428.

28.- M. TSUBOI, Spectrochim. Acta, 1960, 16, 505.

29.- J.E. STEWART, J. Chem. Phys., 1959, 30, 1259.

30.- A.P. GRAY et R.C. LORD, J. Chem. Phys., 1957, 26, 690.

31.- B. ROBINSON et A. HARGREAVES, Acta Crystal., 1964, 17, 944.

32.- I. BROWN, G. ELINGTON, M. MARTIN-SMITH, Spectrochim. Acta, 1963, 19, 1089.

33.- J.C. EVANS, Spectrochim. Acta, 1960, 16, 1382.

34.- M.M. DAVIES, J. Chem. Phys., 1948, 16, 274.

35.- R.A. NYQUIST, Spectrochim. Acta, 1963, 19, 1655.

CHAPITRE VI

ESSAI D'INTERPRETATION DES SPECTRES DU BENZO(C)PHENANTHRENE ET DE QUELQUES-UNS DE SES DERIVES METHYLES

Différents auteurs ont montré que la molécule de benzo(c) phénanthrène $C_{18}H_{12}$(B(c)P) n'est pas plane. Ainsi HERBSTEIN et SCHMIDT (1), étudiant la structure cristalline de ce composé par rayons X, observent une torsion de 10° environ du cycle A le long de la diagonale C_3-C_{13} et de 14° environ du cycle B par rapport à la diagonale C_5 - C_{17} (Figure 1). Les cycles A' et B' sont déviés symétriquement

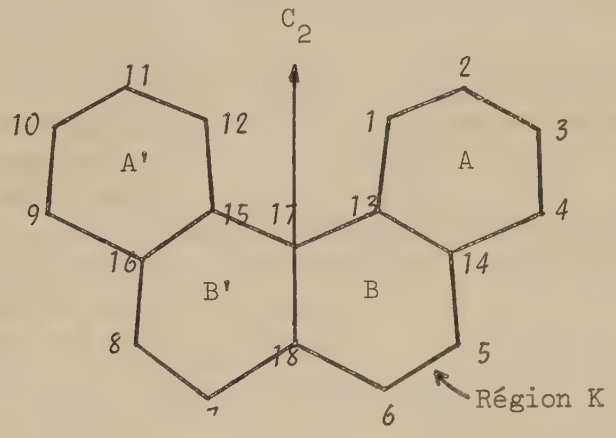


Figure 1

par rapport à un axe d'ordre 2 passant par la liaison C_{17}-C_{18}.

Les distorsions des cycles peuvent expliquer le moment dipolaire de 0,7 Debye (2), les résultats obtenus par spectrométrie U. V. (3) et l'écart entre l'énergie de résonance calculée et observée expérimentalement (4).

Parmi les travaux déjà publiés sur les spectres de vibration des molécules à quatre noyaux condensés, on peut citer l'analyse des spectres du benz(a)anthracène et de certains de ses dérivés (5, 6, 7), ainsi qu'une étude en lumière polarisée des cristaux de pyrène $C_{16}H_{10}$ et $C_{16}D_{10}$ (8). Pour le benzo(c)phénanthrène et ses dérivés méthylés, on relève uniquement l'analyse des vibrations CH aliphatiques (9, 10, 11) et notre étude des vibrations de déformation hors du plan γ(CH)

aromatiques enfonction du mode de substitution (7).

Les modes de vibration du benzo(c)phénanthrène sont très complexes. Il nous a semblé intéressant de tenter une interprétation du spectre de ce composé à partir de nos résultats sur les dérivés naphtaléniques, en particulier sur les dérivés disubstitués en 1-2. Nous assimilerons, en première approximation, le benzo(c)phénanthrène à deux "noyaux naphtaléniques" accolés.

I - Résultats expérimentaux.

Les spectres infrarouges des six dérivés monométhylés du benzo(c)phénanthrène (MeB(c)P) ont été enregistrés à l'état dissous dans des solvants inertes entre 650 et 1480 cm^{-1} et entre 2800 et 3150 cm^{-1}, ainsi qu'à l'état solide dispersé dans le bromure de potassium dans les régions 400-650 cm^{-1} et 1480-1650 cm^{-1}. Les résultats ainsi obtenus ont été rassemblés dans le tableau I. Nous y avons joint les valeurs publiées par "l'American Petroleum Institute" (12) pour le benzo(c)phénanthrène lui-même et celles obtenues par FUSON (13) pour le diméthyl-1-12-benzo(c)phénanthrène. Afin de faciliter la discussion, nous avons également porté dans ce tableau les fréquences du diméthyl-1-2 naphtalène.

Nos valeurs sont en accord avec les résultats partiels de MORITZ et BADGER (9, 10).

II - Discussion.

Sur le tableau I, nous avons rassemblé les fréquences infrarouges du benzo(c)phénanthrène et de ses dérivés méthylés en faisant apparaître les "suites" et nous les avons comparées à celles du diméthyl-1-2-naphtalène. On retrouve bien dans les spectres des benzo(c)phénanthrène, les bandes principales des dérivés naphtaléniques; en outre, apparaissent certaines absorptions supplémentaires qui proviennent, comme nous le montrerons ci-dessous, de la présence d'un groupement méthyle perturbant légèrement les vibrations de l'un des noyaux.

Notre discussion portera successivement sur les vibrations de déformation hors du plan et dans le plan des CH aromatiques entre 400 et 1650 cm^{-1}, sur les vibrations du squelette carboné dans cette même région et sur les vibrations de valence ν(CH) aromatiques

vers 3000 cm^{-1}. Nous ne reviendrons pas sur l'attribution des bandes caractéristiques du groupement méthyle qui ont fait l'objet d'une analyse approfondie (11).

1/ Vibrations de déformation CH aromatiques.

Rappelons que parmi les six vibrations de déformation hors du plan γ(CH) des dérivés naphtaléniques disubstitués en 1-2, deux ont des fréquences caractéristiques de deux et de quatre vibrateurs CH adjacents (γ(2CH) et γ(4CH)); nous les avons fait correspondre aux vibrations $\gamma_6(B_{2g})$ et $\gamma_4(B_{1u})$ du naphtalène. De même pour les dérivés monosubstitués on peut caractériser des vibrations γ(1CH) et γ(3CH) (cf. chap. II et III).

Pour le benzo(c)phénanthrène dans lequel les deux "noyaux naphtaléniques" sont identiques on retrouve la bande γ(2CH) à 832 cm^{-1}. En outre deux absorptions intenses apparaissent dans la région où l'on attend la vibration γ(4CH); l'une d'elles est attribuable à cette vibration, l'autre, comme nous le verrons ci-dessous, doit correspondre à une vibration de noyau. Dans le diMe-1-12-B(c)P, molécule symétrique, les vibrations γ(3CH) et γ(2CH) se manifestent à 764 et 831 cm^{-1}.

Pour les monométhylbenzo(c)phénanthrènes où il n'y a plus équivalence des deux "noyaux naphtaléniques", on observe bien les bandes γ(4CH) et γ(2CH) du "noyau" non substitué et les bandes γ(3CH), γ(2CH) ou γ(1CH) de l'autre. On retrouve ici une propriété commune à la plupart des dérivés des carbures aromatiques et qui est utilisée pour différencier certains isomères de position (7).

Notons cependant que l'attribution précise de la vibration γ(4CH) est rendue difficile par l'apparition d'une bande due probablement à la vibration de noyau notée "B_2" dans notre analyse des spectres des dérivés naphtaléniques; dans le tableau I, nous avons porté dans une même colonne les fréquences correspondant à ces deux vibrations (1).

(1) *La comparaison avec les dérivés naphtaléniques nous a conduit à modifier la première attribution que nous avions proposée pour le Me-4-B(c)P (7) et à faire correspondre la bande à 772 cm^{-1} à la vibration γ(3CH)*

Dans le diMe-1-12-B(c)P qui ne possède plus quatre vibrateurs CH adjacents, on observe bien une seule absorption à 759 cm^{-1}.

Par ailleurs, on relève des fréquences relativement basses (vers 780 cm^{-1}) pour la vibration γ(2CH) caractéristique des deux vibrateurs CH adjacents en 1,2 ou 3,4. La bande γ(2CH) correspondant à une région K non substituée apparaît à une position plus normale à 810 cm^{-1}; elle reste unique quand la molécule possède deux régions K non substituées mais sa fréquence passe à 830 cm^{-1}. Aucune corrélation n'a pu être mise en évidence entre la fréquence de cette vibration γ(2CH) et le pouvoir cancérogène.

Signalons enfin que pour le Me-2-B(c)P nous n'avons pas observé de bande due à la vibration γ(1CH) du vibrateur CH isolé en position 1.

Outre ces bandes caractéristiques, les vibrations de déformation hors du plan γ(CH) sont responsables, dans le cas des dérivés naphtaléniques, des suites 11, 13, 14. On retrouve bien, dans les méthylbenzo(c)phénanthrènes, la suite 14 vers 958 cm^{-1} (tableau I). Pour chacune des suites 11 et 13, lorsque les deux "noyaux naphtaléniques" sont différents, on observe deux bandes; nous avons ainsi formé les suites 11 et 11', 13 et 13'. Pour le diMe-1-12-B(c)P, les absorptions à 886 et 950 cm^{-1} se rangent bien dans les suites 11' et 13' alors que l'on n'observe aucune bande correspondant aux suites 11 et 13. Inversement, les fréquences relevées dans le spectre du B(c)P appartiennent uniquement aux deux suites 11 et 13. On peut donc penser que ces dernières sont dues plus particulièrement au "noyau naphtalénique" non substitué, les deux autres au "noyau naphtalénique" substitué en une position quelconque.

Pour les dérivés naphtaléniques, nous avions pu relier les suites 16, 17, 19, 20, 21, 22 aux vibrations de déformation dans le plan δ(CH). Nous observons des suites analogues pour les MeB(c)P. Notons cependant que les bandes voisines de 1030 cm^{-1}, attribuées par FOREL (11) à une vibration de balancement du groupement méthyle, doivent correspondre également à la suite 17.

On peut souligner que, dans cette discussion, nous n'avons pas été conduit à faire l'hypothèse d'un couplage entre les deux "noyaux naphtaléniques".

2/ Vibrations du squelette carboné

Dans la région 400-650 cm^{-1}, il est difficile de constituer des suites nettes. Cependant, les absorptions vers 520 cm^{-1}, bien que relativement intenses, pourraient correspondre à la suite 5 des dérivés disubstitués en 1-2 du naphtalène. De même, les absorptions assez fortes entre 620 et 650 cm^{-1} pourraient constituer la suite 7.

Trois suites très nettes apparaissent vers 680, 745 et 980 cm^{-1}, c'est-à-dire à des fréquences très proches de celles des suites "B_1", "B_2" et "D" des dérivés disubstitués du naphtalène, attribuées à trois vibrations de noyau naphtalénique couplées avec les vibrations de valence ν(CX) et ν(CY). Dans le cas du benzo(c)phénanthrène, cette attribution pourrait encore être valable si on assimilait un des "noyaux naphtaléniques" à deux groupements "méthines" (-CH) substituant l'autre "noyau naphtalénique" en position 1 et 2. Une hypothèse analogue a déjà été utilisée par LUTHER (14, 15) pour le naphtalène qu'il considérait comme un "orthodiméthine benzène".

Les suites 23, 25, 26, 27, 28, 29, 30 et 31 des dérivés naphtaléniques se retrouvent dans les spectres des dérivés méthylés du benzo(c)phénanthrène. Nous n'avons pas retrouvé la suite 24 vers 1370 cm^{-1} que nous avions attribuée à la vibration de type $\omega_3(A_g)$ du naphtalène; peut-être est-elle recouverte par la vibration de déformation δ_s du groupement méthyle.

De même que pour les vibrations de déformation CH aromatiques, on peut interpréter les vibrations du squelette carboné sans faire intervenir un couplage entre les deux "groupements naphtaléniques".

3/ Vibrations de valence ν(CH) aromatiques

La comparaison entre les spectres des méthyl benzo(c)-phénanthrènes et du benzo(c)phénanthrène lui-même permet de séparer les massifs ν(CH) aromatiques et ν(CH) aliphatiques.

Ces spectres présentent tous une bande principale, intense et large, vers3050 cm^{-1} accompagnée d'épaulements plus ou moins nets vers les hautes fréquences ainsi que d'une absorption beaucoup plus faible vers 3010 cm^{-1}. Ce massif est très semblable à celui du diméthyl-1-2-naphtalène. Comme pour les dérivés naphtaléniques il est probable que les vibrateurs CH appartenant à deux noyaux différents ne sont pas couplés.

B I B L I O G R A P H I E

Chapitre VI

1.- F.H. HERBSTEIN et G.M.J. SCHMIDT, J. Chem.Soc. 1954,3302.

2.- BERGMANN, FISCHER et B. PULLMAN, J. Chim.Phys., 1951,48,356.

3.- E.CLAR et D.G. STEWART, J. Amer.Chem.Soc., 1952,74,6235.

4.- G. BERTHIER, C.A. COULSON et H.H.GREENWOOD, Compt. Rend., 1948,226,1906.

5.- N.FUSON et M.L. JOSIEN, J. Amer.Chem.Soc.,1956,78,3049.

6.- M. RANDIC, Chem.Phys., 1960,33,710.

7.- N. CLAVERIE,P.DIZABO, C.GARRIGOU-LAGRANGE et M.L.JOSIEN, J. Chim.Phys., 1963,476.

8.- S. CALIFANO et G. ABBONDANZA, J. Chem.Phys., 1963,39,1016.

9.- G.M. BADGER et A.G.MORITZ, Spectrochim.Acta,1959,672.

10.- A.G. MORITZ, Spectrochim. Acta,1960,16,74.

11.- M.T. FOREL,Thèse Bordeaux 1962.

12.- American Petroleum Institute Research Project 44 Carnegie Institute of Technology, Pittsburgh, Pennsylvanie (E.U .).

13.- N.FUSON, Résultats non publiés.

14.- H. LUTHER, Z. Elektrochem.,1948,52,210.

15.- H. LUTHER et C. REICHEL, Z.Phys.Chem.,1950,195,103.

T A B L E A U I

BENZO(C)PHENANTHRENE ET DERIVES METHYLES

Fréquences infrarouges observées à l'état dissous dans CCl_4 ou CS_2 entre 660 et 1480 cm^{-1} et à l'état solide dispersé dans le bromure de potassium entre 420 et 660 cm^{-1} et 1480 et 1650 cm^{-1}. En solution, les fréquences sont accompagnées du coefficient d'extinction molaire apparent (ε $l.mole^{-1}$ cm^{-1}). Les spectres tirés de la littérature sont précédés de la référence correspondante. Les chiffres soulignés (————) sont relatifs au groupement méthyle, ceux soulignés (--------) sont soit attribués à deux vibrations, soit répétés lorsque leur position ne correspond pas à l'ordre croissant des fréquences.

F : ..... forte
m : ..... moyenne
f : ..... faible
ff : .... très faible
e : ..... épaulement

*

COMPOSES		2	3		4		5
B(c)P (12)*							
Me 1 B(c)P	420(e)		433(m)		487(f)		512(F)
" 2 "	421(e)	416(m)	442(f)		476(f)		522(F)
3 "	429(e)	416(m)			472(f)		526(m)
4 " *							
5 "		409(f)	440(m)		482(m)		524(F)
6 "		416(m)	437(m)	446(f)	488(f)		519(F)
di Me-1-12 " (13)*							
di Me-1-2-napht.(I R)		414(f)	432(f)		461(m)	494(f) 502(f)	512(f)
(R)		414(4)	442(6)			485(8)	511(8)

(*) Ces composés n'ont pas été examinés entre 400 et 650 cm^{-1}

		7	$< B_1 >$	
			668(f)	678(e) 693(f) 743(e)
3(e) 543(ff) 554(ff) 584(f)	600(F)	650(m)	671(125)	
7(F)	582(F)	622(m)	669(60)	695(8) 719(20)
6(f)	576(F) 587(ff) 597(ff)	652(m)	669(120)	722(28)
			670(66)	∿743(e) ?
3(f)	577(F)	625(m)	676(83)	687(13)
4(f)	578(f) 594(F)	618(m)	682(47)	711(18)
			668(F)	705(f) 728(f) 751(e)
0(F)	568(m)	636(m)	681(6)	
7(8)	569(8)	635(10)	689(10)	

à suivre →

.../...

	$< B_2 >$et γ(4CH)	γ(3CH)				γ(2CH)
B(c)P	745(F) 753(F)		782(e)	793(m)	801(m) 812(m)	832(F)
1	743(134) 751(e)	765(263)	774(e)	798(64)	813(85)	832(652)
2	743(e) 750(186)		782(111)	793(41)	820(62)	841(730) 782
3	742(e) 749(236)		784(120)	796(52)	∿800(c) 822(75)	837(560) 784
4	745(e) 752(300)	772(133)		795(55)	800(48) 813(12)	833(412)
5	746(366) 752(e) 764(277)			795(21)	810(244) 836(18)	810(244)
6	748(320) 757(e)			796(23)	817(240) 836(22)	817(240)
1-12	759(m)	764(F)		790(f)	808(m) 821(m)	831(F)
1-2	748(15) 737(163)		771(115)	∿785(5)	824(28)	807(299)
	744(8)		774 (2)		818(4)	

1		11'	γ(1CH)		13	13'	14		< D >
(m)				∿895(e) ∿927(e)	942(m)		958(m)	972(ff)	983(m)
(23)		886(37)			945(e)	952(30)	958(32)		980(19)
(41)		884(20)		898(36)	948(27)	950(e)	958(20)	970(12)	982(10)
(65)		878(110)	878(110)	912(12)	944(28)	952(19)	960(19)	965(15)	985(16)
(31)		∿874(12)		901(6)	946(15)	952(13)	957(11)	966(8)	986(14)
(19)		877(216)	877(216)		944(37)	952(16)	957(12)	970(7)	986(15)
(76)		868(73)	882(97)	900(14)	944(33)	950(22)	957(12)	964(11)	970(7)
		886(m)		909(f)		950(m)	960(m)		
(31)	867(9)				943(9)		953(16)		986(16)
(8)				901(4)	952(4)		952(4)		984(4)

à suivre →

	16		17				19	
B(c)P	992(e)	~1010(f)	1030(m)			1050(f) 1110(f)	1129(m)	1139(f)
1	988(18)		1032(35)	1032(35)	1056(23)	1086(23)	1118(36)	1146(28)
2		1024(18)	1035(20)	1035(20)	1046(e)	1111(10)	1134(35)	
3			1039(24)	1039(24)	1046(17)	1106(9)	1134(19)	
4	992(7)		1034(24)	1034(24)	1046(13)	1092(13)	1126(17)	1142(8)
5	992(19)	~1030(e)	1034(35)	1034(35)	1051(13)		1135(16)	1144(12)
6	986(10)		1031(32)	1031(32)	1046(13)	1089(4) 1116(11)	1134(23)	
1-12	988(f)		1035(m)	1035(m)	1060(f)	1092(m)	1138(m)	
1-2	1002(9)		1024(25)	1032(e)	1047(6)	1077(12)	1146(11)	
			1025(10)			1064(4) 1087(2)	1143(10)	

	20					21	22		
52(e)	1155(m)	1167(f)	1195(ff)	1210(f)	1220(e)	1230(m)	1250(f)	1297(ff)	1325(f)
	1155(30)	1162(33)	1214(29)			1235(47)		1280(7)	1319(6)
	1153(25)	1160(e)	1180(25)	1192(e)	1207(14)	1235(22)	1252(9)	1303(7)	1323(10)
	1152(21)	1164(15)	1195(10)	1209(12)	1224(e)	1230(52)	1257(10)	1304(7)	1331(7)
	1156(15)	1165(12)	~1178(8)	~1190(7)	1214(11)	1233(33)	1245(e)	1293(5)	1327(2)
	1160(17)	~1169(11)	1198(19)	1222(18)		1236(22)	1251(8)	1300(ff)	1325(8)
	1156(14)	1169(11)	1195(10)	1201(e)	1222(e)	1234(24)	1252(16)	1305(7)	1322(7)
	1162(m)	1178(f)	1197(f)	1222(f)		1237(m)	1247(m)	1309(f)	1326(f)
	1162(7)					1262(11)		1282(e)	1337(6)

à suivre →

.../...

		23			25		26		
B(c)P	1340(e)	1360(m)					1421(m)		
1	1333(7)	1364(17)		1380(25)	1396(14)		1425(29)	1445(32)	
2	1340(9)	1360(21)		1378(13)	1397(9)	1420(20)	1430(34)	1440(26)	1449(13)
3	1344(10	1360(18)		1380(10)		~1422(e)	1425(54)	1441(18)	1458(13)
4	1325(2)	1363(15)		1381(26)		~1413(e)	1424(20)	1444(29)	1458(29)
5	1335(3)	1370(14)		1382(21)	1401(50)		1423(45)	1442(34)	1453(32)
6	1333(3)	1371(16)		1382(20)	1395(27)	1421(e)	1428(58)	1442(49)	1461(20)
1-12	1345(m)	1356(m)		1377(m)	1387(m)	1419(e)	1429(m)	1447(m)	1464(f)
1-2		1361(18)	1370(11)	1384(55)			1425(13)	1441(28)	
			1367(20)	1380(20)	1389(2)		1430(8)		

27		28		29	30	31		
498(F)		1525(m)		1600(m)	1610(e)	1630(e)		
486(F)	1496(e)	1515(m)	1560(m)	1590(m)	1601(m)	1619(f)	~1639(f)	2732(4)
490(f)	1503(f)	1519(m)		1599(m)	1610(m)	1622(f)		2730(7)
489(m)	1501(m)	1519(f)	~1560(f)	1597(f)	1613(m)	1626(f)		2734(3)
								2736(3)
488(f)	1503(m)	1523(m)	1561(f)	1600(e)	1606(F)	1626(m)	~1637(e)	2732(4)
488(m)	1494(m)	1515(F)	1562(f)	1600(F)	1600(F)	1626(m)	~1639(e)	2731(4)
496(F)	1490(e)	1520(F)		1600(m)		1625(m)		2745(f) 2839(m)
477(12)		1512(45)		1571(6)	1599(28)	1620(6)		
				1577(10)	1591(10)			

à suivre →

COMPOSES								
B(c)P		(12)	2848(f)	~2900(e)		2950(f)		
Me 1	B(c)P		2868(17)	2896(e)	2925(39)	2953(34)		
2	"		2864(22)		2918(44)	2942(29)	2971(26)	
3	"		2864(17)	2898(15)	2919(38)	2946(21)	2970(e)	
4	"		2866(18)	2900(21)	2926(32)	2947(30)	2966(32)	2982(23)
5	"		2866(18)	2890(18)	2917(31)	2942(26)	2969(28)	
6	"		2865(16)	2893(18)	2924(28)	2945(28)	2967(28)	
di Me-1-12	"	(13)	2867(m)	2900(m)	2928(m)		2964(m)	
di Me-1-2-napht.(I R)			2865(28)	2900(e)	2925(44)	2940(41)	2970(33)	
		(R)						

011 (m)		3051 (F)		Légende
006 (36)		3049 (110)	3082 (25)	_____ = groupement CH_3
015 (53)		3050 (112)		
012 (43)	3032 (50)	3050 (76)		
012 (36)	3033 (42)	3050 (75)	3067 (32) 3100 (16)	- - - - - - - - = fréquences répétées ou attribuées à deux vibrations
010 (35)		3051 (57)	3071 (45) 3091 (20)	
013 (30)	3024 (34)	3050 (59)	3073 (38) 3100 (10)	
006 (m)		3049 (F)	3084 (m)	
015 (30)		3055 (53)	∿3065(e) ∿3075(e)	

FIN

APPENDICE

CONDITIONS D'ETUDE
DE QUELQUES DERIVES NAPHTALENIQUES
EN LUMIERE POLARISEE

Les composés préalablement fondus ont été recristallisés lentement entre deux lames de chlorure de sodium sur un banc chauffant "Kofler". La lame cristalline ainsi obtenue a ensuite été placée entre deux nicols croisés de façon à choisir une zone bien orientée. La direction d'une ligne neutre de la face développée étant repérée, l'échantillon a été examiné en lumière polarisée; le vecteur électrique $\vec{E}$ est tout d'abord parallèle, puis perpendiculaire à cette direction.

a/ Naphtalène $C_{10}H_8$

Rappelons que le naphtalène cristallise dans le système monoclinique, $P2_1/a$, avec deux molécules par maille (1).

Afin d'identifier la face développée du cristal orienté (1) nous avons comparé les spectres infra rouges que nous avons obtenus en lumière polarisée avec ceux publiés antérieurement (2, 3). PIMENTEL et Coll. (2) ont examiné le dichroisme d'un monocristal de naphtalène clivé suivant les faces 001 (plan ab) et 100 (plan bc), BRUHN et MECKE (3) celui d'un monocristal clivé suivant la face 001. Nos spectres sont identiques à ceux correspondant au plan 001 et différents de ceux observés pour la face 100. En outre, les résultats obtenus parallèlement pour le naphtalène à l'état gazeux et à l'état dissous nous obligent à repousser l'hypothèse d'une cristallisation suivant la face 010. C'est ainsi que nous avons pu déterminer les axes a et b de référence du cristal orienté.

b/ Dérivés deutériés $C_{10}H_7D$ et $C_{10}H_6D_2$

Nous avons admis que la structure cristalline de ces composés est la même que celle du naphtalène $C_{10}H_8$. Les spectres des

(1) La détermination du plan de cristallisation par rayons X serait difficilement réalisable dans ces conditions.

dérivés deutériés examinés en lumière polarisée ont été présentés au chapitre I. Les bandes communes au naphtalène et aux molécules deutériées présentent le même dichroïsme (chapitre I, fig. 4, 7, 8, 9). On peut donc penser que, dans chaque cas, la face développée du cristal orienté est la face 001; comme pour le naphtalène, nous avons pu déterminer les axes cristallographiques a et b. Les absorptions supplémentaires, relatives au vibrateur CD ont un dichroisme en accord avec les résultats obtenus lors de l'étude de ces composés à l'état gazeux et à l'état dissous, ce qui confirme leur attribution.

Notons qu'aucun dédoublement de bandes n'est observé par rapport aux spectres des composés en solution; comme pour le naphtalène le couplage entre les vibrations des molécules voisines est donc peu probable et on peut de même considérer une molécule isolée dans la maille.

c/ Hydroxy-1-naphtalène

L'hyroxy-1-naphtalène cristallise dans le système monoclinique, $P2_{1/a}$, avec quatre molécules par maille. Récemment, ROBINSON et HARGREAVES (4) raffinant la structure cristalline de ce composé, donnent une disposition des molécules dans la maille assez différente de celle obtenue en 1949 par KITAIGORODSKII (1) ; d'après ces auteurs, les liaisons hydrogène s'effectueraient en chaînes parallèles à l'axe b du cristal (fig. 1). Nous n'avons pas pu déterminer l'orientation de la face développée du cristal obtenu par la méthode indiquée ci-dessus; cependant, le dichroisme des absorptions relatives au groupe-

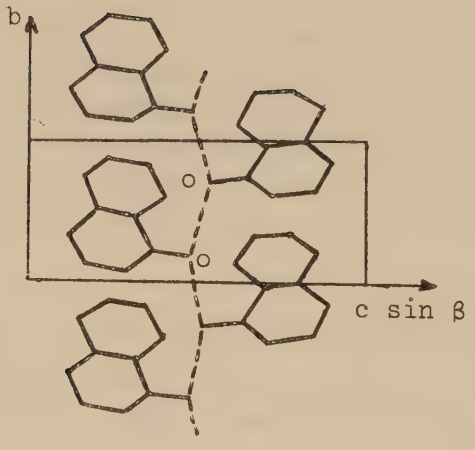


Figure 1

ment OH a permis d'en préciser l'attribution (chapitre V, p. 13). Les bandes dues aux autres vibrations ne présentent pas de dichroisme significatif.

d/ Amino-1-naphtalène

Ce composé cristallise dans le système orthorhombique Pbca, avec 24 molécules par maille (5). En utilisant la même technique que pour les autres dérivés la cristallisation s'est effectuée suivant des fibres parallèles. Nous avons enregistré les spectres en lumière polarisée, le vecteur $\vec{E}$ étant parallèle, puis perpendiculaire à la direction des fibres (chap. V, fig. 1 et 2). Seules les bandes correspondant aux vibrations du groupement NH_2 présentent un dichroisme assez net. Ainsi, dans la région 3100-3500 cm^{-1} l'absorption attribuée à la vibration $\nu_a(NH_2)$ associé à 3420 cm^{-1} est plus active quand $\vec{E}$ est perpendiculaire aux fibres alors que celle à 3350 cm^{-1} attribuée à la vibration $\nu_s(NH_2)$ associé augmente d'intensité quand $\vec{E}$ est parallèle aux fibres. De même les vibrations de déformation dans le plan δ_s(1630 cm^{-1}) et hors du plan r(720 cm^{-1}) donnent lieu à des bandes qui présentent un dichroisme analogue à celui des vibrations ν_s et ν_a respectivement. Ces résultats nous amènent à penser que la direction des fibres est presque parallèle à la bissectrice de l'angle HNH.

e/ Amino-2-naphtalène

Selon KITAIGORODSKII (6), le 2-naphtylamine a une structure cristalline isomorphe de celle du naphtalène, $P2_1/a$, mais avec quatre molécules par maille; la position d'une molécule par rapport aux axes cristallographiques est pratiquement identique dans les deux composés.

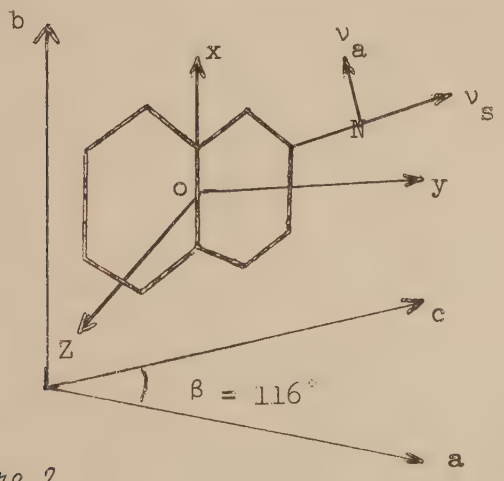


Figure 2

Dans l'ensemble, le dichroisme observé (chap. V, fig. 3) est semblable à celui du naphtalène et de ses dérivés deutériés (chap. I, fig. 4, 7, 8, 9). Par analogie, on peut donc penser que la face développée du cristal de

2-naphtylamine est la face 001 (plan ab). Le dichroisme obtenu pour les vibrations de valence $\nu_a(NH_2)$ et $\nu_s(NH_2)$ montre que le plan bissecteur du groupement NH_2 est presque perpendiculaire à l'axe b (fig. 2).

B I B L I O G R A P H I E

Appendice

1.- A.I. KITAIGORODSKII, Organic Chemical Crystallography, Copyright 1961 Consultants Bureau Enterprises Inc., 227 West I7 th St., New-York 11,N.Y.

2.- W.B.PERSON,G.C.PIMENTEL et O. SCHNEPP, J. Chem.Phys., 1955, 23,230.

3 - W. BRUHN et R.MECKE,Z.Elektrochem., I958, 62, 441.

4.- B. ROBINSON et A. HARGREAVES, Acta Cryst., I964, I7, 944

5.- A.I. KITAIGORODSKII, Dokl.Akad.Nauk.SSSR, I945, 50, 315.

6.- A.I. KITAIGORODSKII, Izvest.Akad.Nauk.SSSR,1947,6,560.

CONCLUSION

Dans ce mémoire nous avons analysé les spectres infrarouges et dans certains cas les spectres Raman d'une cinquantaine de dérivés naphtaléniques monosubstitués en 1, en 2 et disubstitués en 1-2 entre 350 et 1750 cm^{-1} et entre 2700 et 3500 cm^{-1}. Ces composés ont été étudiés à l'état dissous dans le tétrachlorure de carbone, le sulfure de carbone ou le tétrachloroéthylène. Les deutérionaphtalènes ont en outre été examinés à l'état gazeux et à l'état solide en lumière polarisée. Le dichroisme du 1-naphtol et des 1 et 2 naphtylamines a été également étudié.

Les attributions que nous avons proposées concernent d'une part les vibrations propres aux substituants, d'autre part les vibrations dues plus particulièrement au noyau naphtalénique.

Pour les vibrations des substituants, nous avons, dans l'ensemble, retrouvé des fréquences proches de celles observées pour les dérivés benzéniques.

En outre, nous avons pu montrer que les deux absorptions qui apparaissent vers 3300 cm^{-1} dans le spectre du 1-naphtol à l'état solide peuvent être expliquées par un couplage entre les vibrations ν(OH) associé de deux molécules voisines; un tel couplage explique également le dédoublement de la bande ν(OD) associé dans le 1-naphtol OD. Par contre, le spectre du 2-naphtol à l'état solide présente une seule absorption ν(OH) associé.

Les vibrations du noyau aromatique étaient l'objet principal de notre étude.

Nous avons tout d'abord fait une mise au point des nombreux résultats publiés sur les vibrations du naphtalène lui-même. L'examen des spectres à l'état gazeux et à l'état solide en lumière polarisée, ainsi que l'étude des dérivés naphtaléniques effectuée parallèlement nous ont permis de modifier certaines attributions antérieures. Nous avons

situé en particulier une vibration B_{1g} vers 1050 cm^{-1} alors que la raie de diffusion correspondante est masquée par une raie voisine très intense. De même, nous avons pu placer deux vibrations Au, inactives en infrarouge et en Raman dans le naphtalène, vers 850 et 950 cm^{-1}.

Pour les dérivés substitués en 1, en 2 et en 1-2, les fréquences étant proches de celles du naphtalène, nous avons pu attribuer une trentaine de vibrations attendues entre 350 et 1750 cm^{-1}.

De même que pour les dérivés benzéniques, il n'existe pas de vibrations de valence $\nu(CX)$ ou $\nu(CY)$ pures (X et Y représentant le substituant en position 1 et 2 respectivement); celles-ci sont couplées avec certaines vibrations du squelette aromatique. La fréquence des vibrations couplées varie avec le substituant. Pour une de ces vibrations (ν "E"), nous avons retrouvé des fréquences très proches de celles observées par LEBAS et GARRIGOU-LAGRANGE dans le cas des dérivés ortho et paradisubstitués du benzène. En outre, le couplage dépend du mode de substitution. Ainsi, dans les dérivés monosubstitués en 1, $C_{10}H_7X$, on observe une raie Raman intense dont la fréquence varie selon le substituant entre 650 et 750 cm^{-1}. Dans les dérivés monosubstitués en 2, $C_{10}H_7Y$, au contraire, la raie Raman correspondante est à une fréquence toujours voisine de 770 cm^{-1}. Enfin, dans les dérivés disubstitués en 1-2, $C_{10}H_6XY$, on retrouve à la fois ces deux raies.

Dans la région de 3000 cm^{-1} les spectres infrarouges et Raman du naphtalène et de ses dérivés à l'état dissous présentent tous une absorption infrarouge principale et une raie Raman intense à la même position vers 3060 cm^{-1}. Au cours de la discussion nous avons montré que les résultats expérimentaux ne peuvent s'expliquer que dans l'hypothèse d'un couplage entre les vibrateurs CH appartenant uniquement à un même noyau. Par ailleurs, la similitude entre tous les spectres permet de penser que les groupements CH sont peu sensibles à l'influence des substituants.

Enfin, nous avons examiné le benzo(c)phénanthrène, les monométhylbenzo(c)phénanthrènes et le diméthyl-1-12-benzo(c)phénanthrène. Les fréquences observées pour les dérivés disubstitués en 1-2 du naphtalène se retrouvent dans les spectres infrarouges de ces composés et peu de bandes nouvelles apparaissent. Tout se passe donc comme si l'on pouvait assimiler en première approximation les benzo(c)-

phénanthrènes à deux "noyaux naphtaléniques" non couplés mécaniquement.

Notons que nous n'avons mis en évidence aucune corrélation entre le pouvoir cancérogène et les absorptions infrarouges caractéristiques du noyau aromatique.

DEUXIEME THESE

Propositions données par la Faculté

LIAISON HYDROGENE DANS LES CRISTAUX

Vu et approuvé,
Bordeaux, le Juin 1965
Le Doyen de la Faculté des Sciences
R. CALAS

Vu et permis d'imprimer
Bordeaux, le Juin 1965
Le Recteur de l'Académie de Bordeaux
J. BABIN

Imprimé en Offset

EDITIONS BERGERET
2, rue Bergeret
BORDEAUX